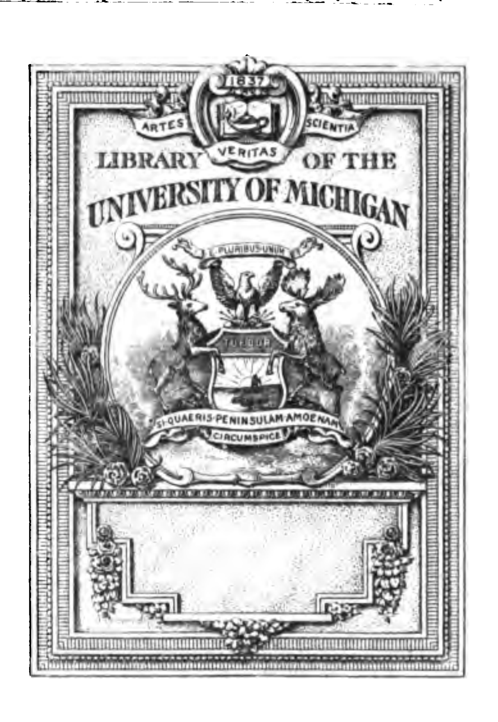
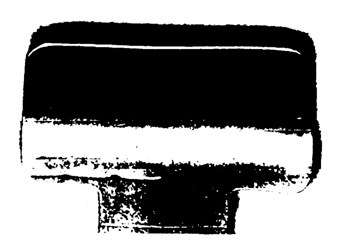
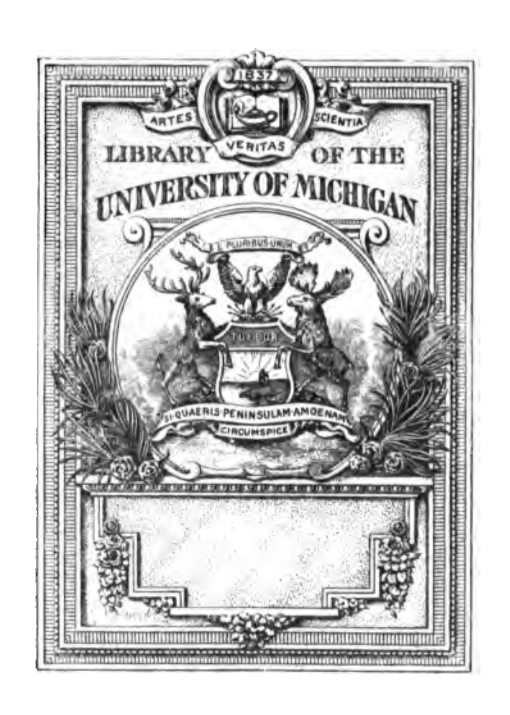
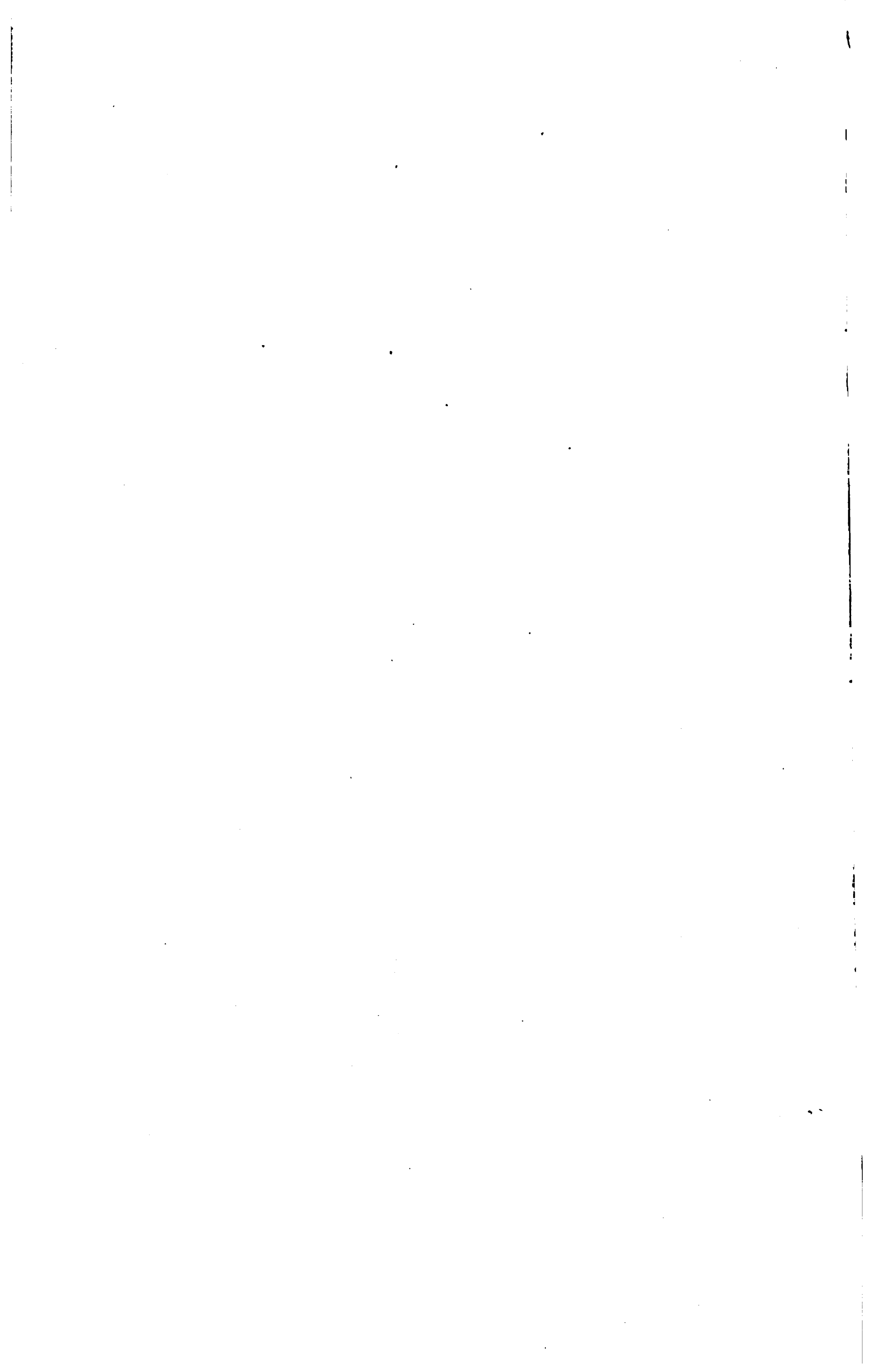



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE




1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE





Die

Bitterstoffe

und

kratzend - schmeckenden Substanzen

des

Pflanzenreichs.

Eine chemische Monographie

von

August Kromayer,

exam. Apotheker, Assistenten am chemisch - pharmaceutischen Institute zu Jena
und correspondirendem Mitglied des deutschen Apothekervereins.

Erlangen.
Verlag von Ferdinand Enke.
1861.

Schnellpressendruck von C. H. Kunstmann in Erlangen.

Dem

deutschen Apothekerverein

am ersten Tage seiner allgemeinen Versammlung zu Coburg,

Montag den 2. September 1861.



Einleitung.

Neben der Anzahl von Säuren und Alkaloiden, ätherischen Oelen, süssen Stoffen, Farbstoffen und eiweissartigen Substanzen, welche uns die Pflanzenanalyse kennen gelehrt hat, ergab dieselbe auch bitterschmeckende unkrystallisirbare Substanzen, Gemenge, aus denen nach und nach eigenthümliche Körper von bitterem oder bitter-kratzendem Geschmack isolirt wurden, die sich meistens durch eine gewisse Indifferenz oder durch schwach saure Eigenschaften auszeichneten. Man nannte dieselben Bitterstoffe.

Der rasche Fortschritt der organischen Chemie überhaupt, so wie der Pflanzenchemie insbesondere hat bereits eine ziemliche Anzahl dieser bitteren Principien in das Namenverzeichniss der chemischen Lehrbücher eingeführt, allein nur zum kleinsten Theile sind diese Neulinge einer genauen chemischen Analyse unterworfen worden und bleibt die Stellung derselben im chemischen Systeme eine zweifelhafte.

Vauquelin war es, der die eigentliche Veranlassung zur Bildung einer solchen Körperklasse gab, indem er die Extraktivstoffe unter die chemischen Principien des Pflanzenreichs aufnahm, die weitere Untersuchung wird zeigen, in wie weit dieselben mit unseren Bitterstoffen in Beziehung stehen.

Die Extraktivstoffe bilden die erste geschichtliche Entwicklung der Bitterstoffe, wir müssen daher, ehe wir den Begriff Bitterstoff weiter definiren, zunächst die chemischen Charaktere der ersteren zu erläutern suchen.

Vauquelin wollte mit dem Namen Extraktivstoffe eigenthümliche Körper bezeichnen, die mittelst Wasser aus den Pflanzen ausziehbar seien und beim Eindunsten in der Wärme als feste oder in feuchtem Zustande weiche, durchscheinende, nicht krystallisirbare, nicht flüchtige, dunkelbraune Materien darstellten, und sich durch ihre Unlöslichkeit in absolutem Alkohol und Aether, die verschiedenen Färbungen, welche sie mit Eisensalzen eingehen, so wie durch die Fällbarkeit, einestheils mittelst verschiedener Metallsalze, als auch durch blosses Kochen ihrer wässrigen Lösungen an

der Luft auszeichneten. Der Pflanzensaft, erwähnt Vauquelin, so wie er aus den Gefässen der Pflanzen-austrete, besitzt eine farblose Beschaffenheit, färbe sich aber rasch der Luft ausgesetzt immer dunkler. Er beobachtete, dass, wenn man diese Flüssigkeiten eindunste, sie sich bald mit einem Häutchen bedecken, welches letztere später zerplatze, sich in der übrigen Flüssigkeit vertheile und sich zuletzt als Flocken absetze. Die Stelle des ersteren Häutchens wird bald durch ein neues ersetzt und so könne nach und nach der Extraktivstoff als eine in Wasser unlösliche Substanz abgeschieden werden, welches dadurch bedingt werde, dass der Sauerstoff der Luft sich damit verbände, also durch einen Oxydationsprocess. Wenn man nun auch bald fand, dass der Vauquelin'sche Extraktivstoff durchaus nicht als ein rein isolirter Körper zu betrachten sei, sondern ein Gemisch verschiedener Substanzen darstellen müsse, so bleibt der Ausspruch Vauquelin's doch richtig: Dass der Pflanzensaft Stoffe enthalten muss, auf welche der atmosphärische Sauerstoff eine energisch verändernde Kraft ausübt, obgleich diese Veränderungen nicht immer allein einem Oxydationsprocess zuzuschreiben sind, vielmehr auch noch Zersetzungen anderer Art mit in's Spiel kommen.

Diese Beobachtung Vauquelins ist um so wichtiger als wir heute zu Tage wieder darauf zurückkommen müssen. Wir stossen bei jeder Pflanzenanalyse, so wie auch thierischer Substanzen, zuletzt auf schmierige, dunkelbraun gefärbte Substanzen, deren Löslichkeit in Wasser immer mehr abnimmt, je länger sie der Einwirkung verschiedener Agentien ausgesetzt werden, und diese Materien verhalten sich genau so wie diejenigen Stoffe, welche Vauquelin mit dem Namen Extraktivstoffe belegte.

Vauquelin suchte später seine Extraktivstoffe durch das Verhalten gegen Reagentien noch schärfer zu charakterisiren. Er fand, dass oxydirte Salzsäure (Chlorwasser) in einer Extraktivstoff enthaltenden Lösung einen häufigen dunkelgelben Niederschlag hervorbringe, während die Flüssigkeit eine blasscitronengelbe Farbe behalte. Den Niederschlag erklärt er für oxydirten Extraktivstoff, und was hier durch ein energisches Oxydationsmittel hervorgebracht wird, vermag ebenfalls der atmosphärische Sauerstoff bei gleichzeitiger Einwirkung von Wärme, nur in viel langsamerer Weise. Der oxydirte Extraktivstoff hat nun seine Löslichkeit in Wasser verloren, löst sich aber noch in heissem Alkohol. Am meisten (und zwar mit Recht) hebt Vauquelin das Verhalten der Extraktivstoffe gegen Thonerde- und Zinnsalze hervor. Er zeigte, dass diese Agentien mit den Extraktivstoffen reichliche, in Wasser unlösliche Verbindungen hervorbringen und dass man Zeuge, die mit den erwähnten Salzen gebeitzt wurden und durch eine Extraktivstofflösung gezogen eine mehr oder weniger intensive aber beständige gelbbraune Farbe annehmen. Selbst mit Chlorwasser gebeitzte Zeuge konnten auf diese Weise dauernd gefärbt werden und Klaproth hebt schon damals die Aehnlichkeit der Extraktivstoffe mit den Farbstoffen hervor.

Es geht aus allen den erwähnten Eigenschaften der Extraktivstoffe hervor, dass dieselben aus einem Komplex von leicht oxydirbaren eigenthümlichen Pflanzenstoffen, gemengt mit ihren Oxydations- und Zersetzungsprodukten bestehen müssen, worin der Hauptsache nach mehr oder weniger veränderte Gerbsäuren die wichtigste Rolle spielen, und insofern der Extraktivstoff seine Löslichkeit in Wasser verloren hat, dann hauptsächlich Huminsubstanzen aus ihnen entstanden sind. Die Stoffe selbst, welche diese Veränderungen erlitten haben, sind gewiss mannigfaltiger Natur, aber wie schon erwähnt sind dabei jedenfalls die reinen Gerbsäuren die wichtigeren, da sie am meisten einer raschen Veränderung zugänglich sind, theilweise (je nach Umständen) bedingt durch eine Absorption von Sauerstoff oder durch eine reine Zersetzung. So liefert die Eichengerbsäure durch Sauerstoffaufnahme Kohlensäure, Gallussäure und Huminsäure, durch andere Einwirkungen (Säuren) Zucker und Gallussäure und erleidet durch die Einwirkung fermentartiger Körper eine völlige Zersetzung. Werden gewisse Kohlenhydrate (Zuckerarten) längere Zeit in ihrer wässrigen Lösung gekocht, so gehen sie durch Zersetzung in braungefärbte Substanzen über und bilden einen Absatz. Aber auch die Bitterstoffe liefern ihren Beitrag zur Extraktivstoffbildung, indem auch ihre Lösungen durch Einwirkung von Wärme und atmosphärischen Sauerstoff, rascher bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säuren oder Alkalien eine Zersetzung, Oxydation oder Spaltung erleiden, wodurch Farbstoffe, gerbsäureartige-, humusähnliche Produkte etc. entstehen. Gewiss nehmen aber auch noch andere Stoffe an der Extraktivstoffbildung Theil.

Die wesentliche Uebereinstimmung der bitteren Extraktivstoffe mag wahrscheinlich auch der Grund gewesen sein, warum man früher in denselben einen eigenthümlichen Stoff „Bitterstoff" (Principium amarum) annahm, und wenn man auch bald einsah, dass dieser Urbitterstoff keinen Sinn haben konnte, so sehen wir doch deutlich daraus, dass schon damals in den Veränderungsprodukten der Bitterstoffe eine gewisse Allgemeinheit erkannt worden ist.

So lange wir die verschiedenen Stadien der Veränderungen der die sogenannten Extraktivstoffe constituirenden Verbindungen nicht kennen, ist es auch wohl am rathsamsten den schmierigen braunen Produkten, welche schliesslich bei den Pflanzenanalysen uns entgegentreten, vorläufig den Namen Extraktivstoffe noch zu lassen und erst weitere Aufklärung hierüber abzuwarten. Nur muss man dabei absehen von den vielen Missbräuchen, welche man mit den Namen Extraktivstoff getrieben hat, indem man dieselben wohl gar mit den Extrakten identificirte, welche niemals von den Pharmaceuten für etwas anderes gehalten worden sind, als für Gemenge von wirksamen Bestandtheilen der zu ihrer Darstellung dienenden Pflanzen und Pflanzentheilen. Es mag diess zur Erläuterung der Extraktivstoffe und der Beziehung derselben zu den von uns zu betrachtenden Bitterstoffen genügen. Wir haben

daraus ersehen, dass die Ersteren mannigfach geartete Veränderungsprodukte der Letzteren enthalten können. Gehen wir daher nun zur Betrachtung der Bitterstoffe selbst über.

Schon Eingangs wurde erwähnt, dass nach der Isolirung von Säuren und Basen man bei der Pflanzenanalyse auf schmierige, braune, meist bitterschmeckende Materien stiess, aus welchen man oft eigenthümliche Körper von bitterem Geschmack, eben die Bitterstoffe, isolirte. Auch wurde angedeutet, dass der Grund zur Bildung dieser besonderen Körperklasse in der meist indifferenten Natur derselben lag, so dass man sie nicht gut anderen Verbindungen, von ausgesprochen chemischem Charakter, anreihen konnte. Die Zahl dieser Körper ist bedeutend angeschwollen und immer noch werden neue isolirt, gleichzeitig ist man aber auch in der Erkenntniss derselben vorgeschritten; es haben sich manche Verschiedenheiten bei der Untersuchung dieser einzelnen bitteren Principien gezeigt und es kann dadurch selbstverständlich der Begriff Bitterstoff nicht in der Weise mehr aufgefasst werden, dass man es hier nur mit einer bestimmten indifferenten Körperklasse, geschweige denn mit einem einzelnen Grundbitterstoff zu thun habe. Wir haben in der That unter denselben Stoffe kennen gelernt, die in ihren chemischen Eigenschaften sich entschieden an schon vorhandene und gut charakterisirte Körperfamilien anschliessen, aber doch sind dann die parallelen Reihen noch bei Weitem nicht genügend erforscht, um sie durchgängig den letzteren einrangiren zu können. Wir müssen daher vorläufig das ganze Kapitel dieser bitteren Principien noch zusammenfassen, um Mangelhaftigkeiten und Unsicherheiten vorzubeugen, aber die Aufgabe vorliegender Abhandlung soll es sein, bei gehöriger Berücksichtigung der chemischen Charaktere dieser bitteren Stoffe, eine Zusammenstellung derselben zu gewinnen, wobei die chemischen Verschiedenheiten oder gegebenen Charaktere uns diejenigen Verbindungen angeben sollen, an welche wir passender Weise die im Einklang stehenden Stoffe anreihen können, um mit möglichster Sicherheit einen Ueberblick der Eigenthümlichkeiten und Uebergänge zu gewinnen, welche sich bei diesen Körpern kundgeben.

Die hier in Betracht kommenden Verbindungen sind durchgängig Erzeugnisse des pflanzlichen Lebens; sie kommen alle fertig gebildet in den Pflanzen vor (mit Ausnahme etwaiger Umwandlungsprodukte, die während der Abscheidung entstanden sind).

Zunächst ist es eine Reihe gepaarter Verbindungen, in welchen uns die best studirtesten Bitterstoffe entgegentreten.

Liebig und Wöhler beobachteten zuerst beim Amygdalin und später Piria beim Salicin, dass hier eine Spaltung stattfinde, bei welcher unter Aufnahme von Wasser, Bildung von ächtem Zucker und einem oder mehreren anderen Spaltungsprodukten auftreten. Die Neuzeit hat uns eine grosse Anzahl dieser gepaarten Zuckerverbindungen kennen gelernt. Man hat dieselben nach dem Vorgange Schlossbergers Glykoside ge-

nannt. Gleichzeitig fand man aber auch, dass unter den Spaltungsprodukten solcher gepaarter Verbindungen nicht immer ächter Zucker auftritt, sondern zuweilen auch ein anderer Süssstoff; man nannte deshalb die gepaarten Verbindungen letzterer Art Pseudoglykoside.

Bis jetzt hat noch keins dieser natürlichen Glykoside künstlich erzeugt werden können, aber wohl kennen wir eine Anzahl anderer, künstlich erzeugbarer, gepaarter Verbindungen, welche mit ersteren eine parallele Reihe bilden, nämlich einestheils die Verbindungen ächter Zuckerarten mit Säuren (künstliche Glykoside), anderentheils die gepaarten Verbindungen gewisser Süssstoffe mit Säuren, unter denen die Mannitverbindungen und die grosse Reihe der Glyceride, welche letztere uns so häufig schon fertig gebildet als Fette entgegentreten, die hauptsächlichsten sind.

So wie bei der Spaltung der künstlichen Glykoside und Glyceriden stets eine Aufnahme von Wasser stattfindet, so ist diess auch bei den natürlichen Glykosiden der Fall und zwar gilt auch dasselbe von Piria aufgefundene Gesetz: zerlegt sich ein Glykosid durch Spaltung in n Bestandtheile, so geschieht diess unter Aufnahme von 2 (n — 1) Aequivalenten Wasser. Sonach findet bei der Spaltung eines zweifach gepaarten Glykosides eine Aufnahme von 2 HO, eines dreifach gepaarten von 4 HO, eines vierfach gepaarten von 6 HO statt z. B.

$$\underset{\text{Salicin}}{C^{26}H^{18}O^{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Saligenin}}{C^{14}H^{8}O^{4}} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

oder:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C^{40}H^{27}NO^{22}} + 4\,HO = \underset{\text{Zucker}}{2\,(C^{12}H^{12}O^{12})} + \underset{\text{Bittermandelöl}}{C^{14}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Blausäure.}}{HC^{2}N}$$

Wie nun ferner bei der Bildung der künstlichen Glykoside und Glyceride eine Abgabe von Wasser unter demselben nur umgekehrten Verhältniss stattfindet, einestheils des basischen Wassers der Säure, anderentheils des Hydratwassers des Zuckers oder Süssstoffs, so müssen wir auch annehmen, dass in den natürlichen Glykosiden oder Pseudoglykosiden der Zucker oder der Süsstoff nicht als solche darin vorhanden sind, sondern als wasserärmere Verbindungen und erst bei der Spaltung die ersteren entstehen.

Sowohl das Glycerin als auch der Mannit lassen sich als Alkohol betrachten, welchen sich in gewisser Beziehung auch der Zucker anschliesst. Man betrachtet deren künstliche Verbindungen mit Säuren, sowie die natürlichen Glyceride als ätherartige Verbindungen (Aethersalze) und es liegt sonach nahe genug, dass man analoge Eigenschaften auch den natürlichen Glykosiden zuschreiben kann. Natürlich sind hier bei Weitem noch nicht die nöthigen parallelen Reihen aufgefunden, um diese Ansicht jetzt schon allgemein durchführen zu können; erst weiteren Forschungen muss es überlassen bleiben, hierüber zu entscheiden. Immerhin ist dieses

ätherartige Auftreten der natürlichen Glykoside interessant, da in der That jetzt schon mit Sicherheit wenigstens eine in den Pflanzen vorkommende wirkliche Aethersäure (Methyl-Salicylsäure, Gaultheriaöl) aufgefunden worden ist.

Aber nicht allein ätherartige Verbindungen, sondern auch gepaarte alkoholartige Körper dürften dann unter den natürlichen Glykosiden zu suchen sein. So haben wir z. B. in dem einen Spaltungsprodukte des Salicins, dem Saligenin, vielleicht einen Alkohol, welchem ein ternär zusammengesetztes Alkoholradikal (Salicoyl) entsprechen würde. Durch Verlust von 2 H liefert das Saligenin die salicylige Säure (Aldehyd) und letztere durch Aufnahme von 2 O die Salicylsäure (Aldehydsäure).

Vergebens hat man bis jetzt nach natürlichen gepaarten Mannitverbindungen gesucht, bis kürzlich Hlasiwetz im Chinovin ein Pseudoglykosid entdeckte, welches durch Spaltung neben Chinovasäure eine Art Mannitan gibt.

Beachtenswerth ist das Vorkommen von Mannit mit Bitterstoffen, so z. B. in der Syringa vulgaris; das Glykosid dieser Pflanze gibt bei der Spaltung Zucker, scheint aber durch den Vegetationsprocess statt des letzteren Mannit zu liefern, da dieser reichlich auftritt, während das Syringin verschwindet.

Unter den Agentien, welche die Spaltung der natürlichen Glykoside bewirken, sind die verdünnten Mineralsäuren und gewisse Fermente die wichtigsten, aber auch Alkalien können in manchen Fällen dieselbe hervorbringen, besonders dann, wenn dass neben dem Zucker oder Süssstoff auftretende Spaltungsprodukt stark saure Eigenschaften besitzt. Nicht immer ist es gleichgiltig, welches Spaltungsmittels man sich bedient, ja selbst bei der Anwendung von Säuren finden gewisse Differenzen statt, so wird z. B. das Saponin besser durch Salzsäure als durch Schwefelsäure gespalten; aber auch die Concentration der Säure ist oft von wesentlichem Einfluss. Besonders scharf tritt das Eigenthümliche des Spaltungsmittels bei den Fermenten hervor. So erleidet das Amygdalin nur durch das Emulsin und die Myronsäure nur durch das Myrosin eine völlige Spaltung, kein anderes Ferment ist im Stande, dieselben Erscheinungen hervorzurufen. Dass die Fermente durch Säuren ersetzt werden können, zeigt das Verhalten desselben Amygdalins gegen Salzsäure, durch welche es ebenfalls in Bittermandelöl und Zucker gespalten werden kann, wie Ludwig zeigte.

Die Fähigkeit der Hefe Glykoside zu spalten ist bis jetzt noch sehr beschränkt.

In manchen Fällen ist es nöthig, dass die Spaltung in einer Kohlensäure- oder Wasserstoffgasatmosphäre vorgenommen wird, da zuweilen Spaltungsprodukte durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs verändert werden, z. B. beim Crocin.

Werden die Glykoside durch Fermente gespalten, so ist eine Tem-

peratur von 20 — 30° C. hinreichend; bei Anwendung von Säuren geht die Spaltung meistens rasch bei 100° C. vor sich, nur in wenigen Fällen ist ein anhaltendes Kochen nöthig. Dient Kalihydrat als spaltendes Agens, so ist öfterer eine höhere Temperatur, die in manchen Fällen bis fast zum Schmelzen desselben gesteigert werden muss, erforderlich.

Interessant sind noch gewisse Doppelpaarungen mancher natürlichen Glykoside. Die neben dem Zucker auftretenden Spaltungsprodukte sind nämlich zuweilen wieder gepaarte Verbindungen und einer weiteren Spaltbarkeit fähig, so dass man nähere und entferntere Paarungen unterscheiden kann. So spaltet sich das Caincin in Zucker und Chinovin, und letzteres in Hydrochinon und Mannitan; das Phloridzin in Zucker und Phloretin und letzteres in Phloretinsäure und Phloroglucin.

Für die Atomgewichtsbestimmung der natürlichen Glykoside ist es von Wichtigkeit, die Menge des bei der Spaltung auftretenden Zuckers zu ermitteln, ja es ist in den meisten Fällen der einzige Weg, um in dieser Beziehung zur Klarheit zu kommen [1]). Freilich hat man dann oft mit Schwierigkeiten zu kämpfen, besonders da, wo zur Spaltung ein anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure nöthig ist, indem schon dadurch kleine Mengen von Zucker verändert werden. Die Methoden der Zuckerbestimmung gründen sich entweder auf die Gährung desselben und Ermittlung der entweichenden Kohlensäure, oder auf die Fähigkeit eine bestimmte Menge Kupferoxyd zu Oxydul zu reduciren (Fehling).

Hat man Salzsäure oder Schwefelsäure zur Spaltung angewandt, so neutralisirt man die Flüssigkeit, nachdem das unlösliche Spaltungsprodukt entfernt wurde, mit kohlensaurem Bleioxyd, dunstet auf dem Wasserbade ein und zieht den Rückstand wiederholt mit 80 procentigem heissen Alkohol aus. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt der Zucker zurück, meistens noch mit Farbstoff oder dem anderen Spaltungsprodukt verunreinigt. Beim Wiederauflösen in wenig Wasser bleibt dann gewöhnlich der Rest des noch beigemengten Spaltungsproduktes zurück und kann dann durch Filtration getrennt werden. Die so gewonnene Zuckerlösung benützt man nun zur Bestimmung des Zuckers. Ist die Spaltung durch ein Ferment bewirkt worden, so dunstet man nach beendeter Spaltung das Gemenge ein, entzieht dem Rückstand das neben dem Zucker vorhandene Spaltungsprodukt mit Aether (z. B. bei der Spaltung des Salicins das Saligenin), behandelt den Rückstand mit heissem 80-procentigen Alkohol und verfährt wie oben.

Was nun die weiteren chemischen Eigenschaften der natürlichen Gly-

---

1) Zuweilen kann auch das neben dem Zucker auftretende Spaltungsprodukt dazu gebraucht werden. Zur Kontrole sind jedenfalls, wo es angeht, beide Bestimmungen zu empfehlen. Neuerdings haben Ludwig und ich die Gerbsäureverbindungen des Absyngethiins und Menyanthins hierzu benutzt.

koside betrifft, so sind dieselben meist abhängig von den neben dem Zucker auftretenden Spaltungsprodukten.

Meistens sind die natürlichen Glykoside ternär zusammengesetzt, nur wenige sind stickstoffhaltig und ein einziges ist ausserdem noch schwefelhaltig (Myronsäure). Entweder sind sie neutral oder schwach sauer und gehen dann mit Bleisalzen unlösliche Verbindungen ein. Nur ein einziges natürliches Glykosid besitzt basische Eigenschaften (Solanin) [1]). Einige andere neutrale natürliche Glykoside besitzen noch schwach positiven (basischen) Charakter, indem sie mit Gerbsäure in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen (Digitalin, Gratiolin, Menyanthin), welche Eigenschaft zur Reindarstellung derselben von grosser Wichtigkeit geworden ist.

Fast allen natürlichen Glykosiden ist ein mehr oder weniger bitterer oder bitterkratzender Geschmack eigenthümlich, obgleich oft die neben dem Zucker auftretenden Spaltungsprodukte nichts weniger als bitter sind. Diese so auffällige Erscheinung tritt uns aber auch bei einigen künstlich gepaarten Verbindungen entgegen, so z. B. beim essigsauren Mannit und salzsaurem Mannit.

Zuweilen besitzen die natürlichen Glykoside auch schwach adstringirende Eigenschaften, und in diesem Falle gehen sie mit Eisensalzen (Eisenchlorid) grüne Verbindungen ein, analog gewissen Gerbsäuren. Es scheint also dann auch ein gewisser Uebergang zu den Gerbsäuren stattzufinden und in der That sind ja auch mehrere Gerbsäuren als ächte Glykoside erkannt worden.

Es wurde schon erwähnt, dass die weiteren chemischen Eigenschaften der natürlichen Glykoside meist von den neben dem Zucker auftretenden Spaltungsprodukten abhängen.

Begnügen wir uns aber zunächst, auf die Geschmacksverschiedenheiten derselben Rücksicht zu nehmen, so lassen sich gut zwei grosse Abtheilungen derselben unterscheiden, die ausserdem noch in ihrem chemischen Verhalten wesentlich von einander abweichen.

Zuerst haben wir eine Reihe von Glykosiden, welche sich durch einen rein bitteren oder höchstens schwach adstringirenden Geschmack auszeichnen, das anderemal eine Reihe, die sich durch einen auffallenden kratzenden oder bitter-kratzenden Geschmack charakterisiren. In beiden Fällen reihen sich an dieselben Körper an, die im ersteren Falle einen rein bitteren, im zweiten einen kratzenden Geschmack besitzen, deren Natur aber bis jetzt noch wenig bekannt ist und uns als nicht gepaarte (deren Paarung wenigstens bis jetzt noch nicht erkannt

1) Zwenger, welcher die Glykosidnatur des Solanins zuerst nachwiess, vermuthet jedoch, dass vielleicht noch mehrere Alkaloide in den Pflanzen selbst als Glykoside vorhanden seien und wir dieselben daher nicht kennen, weil durch die Abscheidungsmethoden schon eine Spaltung hervorgerufen sein kann.

worden ist) Verbindungen entgegentreten. Die weiteren Eigenthümlichkeiten dieser Principien werden wir weiter unten kennen lernen. Wir unterscheiden demnach zunächst:

A. Bitterstoffe.

Worunter wir bitter schmeckende Stoffe pflanzlichen Ursprungs verstehen, die uns entweder als natürliche Glykoside oder aber als nicht gepaarte bitter schmeckende Verbindungen entgegentreten.

I. Unterabtheilung: Pikroglykoside.

Es gehören hieher die natürlichen Glykoside von ausgesprochenem bitteren, zuweilen von schwach adstringirendem Geschmack. Alle zeichnen sie sich, mit wenigen Ausnahmen, durch gute Krystallisirbarkeit aus. Es gehören hierher die wenigen stickstoffhaltigen Glykoside, welche wir besitzen, sonst sind sie alle ternär zusammengesetzt, mit Ausnahme der schwefel- und stickstoffhaltigen Myronsäure. Keins derselben ist unzersetzt flüchtig; alle sind schmelzbar und die krystallisirbaren erstarren beim Erkalten meistens krystallinisch. Ihr Schmelzpunkt (der krystallisirbaren) liegt im Allgemeinen zwischen 170 und 200° C. Je nach den Eigenthümlichkeiten der Spaltungsprodukte, welche die Pikroglykoside liefern, unterscheiden wir vier Gruppen:

1. Gruppe: Elaeo-Pikroglykoside.

Sie liefern bei der Spaltung entweder direkt ein ätherisches Oel, oder einen demselben ähnlichen Körper oder aber durch weitere Veränderung des neben dem Zucker auftretenden Spaltungsproduktes einen ölartigen Körper.

2. Gruppe: Chromo-Pikroglykoside.

Entweder treten dieselben als wahre Chromogene auf, indem sie bei ihrer Spaltung Pigmente liefern, oder sie sind selbst schon gefärbte Verbindungen. Ausgezeichnet sind einige derselben besonders noch dadurch, dass sie analog mancher Gerbsäure mit Eisenchlorid schön grüne Verbindungen eingehen.

Wir müssen hier noch eine kleine Anzahl von natürlichen Glykosiden als Anhang folgen lassen. Dieselben besitzen im Allgemeinen die Eigenschaften der Chromopikroglykoside, nur fehlt ihnen gänzlich der bittere Geschmack. Wir wollen dieselben als Chromoglykoside bezeichnen.

Es würden an letztere noch die gepaarten Flechtensäuren anzureihen sein. Deren Aufzählung musste jedoch hier unterbleiben, da sie mehr der Familie der Farbstoffe angehören. Wir verweisen deshalb in Bezug auf diese auf die Arbeit von Hesse über dieselben (Ann. Ch. Ph. CXVII. März 1861).

Hervorzuheben ist, dass diese Chromogene der Flechten häufig als Spaltungsprodukt das süsse Orcin geben.

3. Gruppe: Oxy-Pikroglykoside.

Sowohl sie selbst, als auch ihre neben dem Zucker auftretenden Spaltungsprodukte zeichnen sich durch einen hervorstechenden sauren Charakter aus.

4. Gruppe: Pikroglykoside mit noch ungenügend erforschten Spaltungsprodukten.

Theils die hieher gehörenden Glykoside selbst, theils die neben dem Zucker auftretenden Spaltungsprodukte sind noch nicht so weit erforscht worden, um sie jetzt schon in wohl charakterisirte Gruppen unterzubringen. Es wurde denselben auch das Santonin angereiht, da nach Kossmann's Angabe dasselbe ebenfalls Glykosidnatur besitzt.

II. Unterabtheilung: Bitterstoffe von unbekannter Natur.

Alle sind tenär zusammengesetzt, entweder krystallisirbar oder amorph, nicht unzersetzt flüchtig; entweder neutral oder schwach sauer; schmelzbar. Der Schmelzpunkt ist sehr verschieden, selbst der krystallisirbaren. Sie sind weit weniger beständig als die Glykoside, oft schon zersetzen sie sich beim Eindunsten ihrer wässrigen Lösung (Lactucin, Cetrarin), indem sie in braune Säuren oder humusartige Substanzen übergehen. Besonders begünstigt werden diese Zersetzungen durch gleichzeitiges Vorhandensein von Alkalien oder alkalischen Erden. Mit concentrirten Säuren (besonders Schwefelsäure) bringen sie zuweilen lebhafte Farbenerscheinungen hervor.

Wir unterscheiden:

1) Gruppe: Krystallisirbare.

a) Neutrale.

α) Farblose. Es gehören hieher eine ganze Reihe von bitteren Stoffen. Bei der speciellen Aufführung derselben wurden die besser untersuchten vorangestellt. Mehrere der letzteren zeichnen sich besonders durch aldehydartige Natur aus (Lactucin, Pikrotoxin, Absynthiin, Olivil). Diese reduciren die salpetersaure Silberoxydlösung, einige derselben auch die kalische Kupferoxydlösung, und durch Sauerstoff-Aufnahme liefern sie Säuren, deren Beziehung jedoch zu den Aldehyden selbst noch nicht fest gestellt ist.

β) Farbige. Wir stellen hierher das schon mehr harzartige Aloin und reihen demselben noch einige wenig untersuchte Bitterstoffe an, bei denen es aber noch fraglich ist, ob sie im reinen Zustande wirklich gefärbt erscheinen.

b) Saure. Als Hauptrepräsentanten führen wir hier das Cetrarin an, welchen sich das noch wenig untersuchte Cornin anschliesst.

2. Gruppe: Unkrystallisirbare.

Durchgängig noch sehr wenig untersuchte bittere Principien, deren Existenz als selbstständige Körper oft noch zweifelhaft ist. Sie treten uns entweder als neutrale oder schwach saure, mehr oder weniger gefärbte Massen entgegen. Vielleicht sind sie als Veränderungsprodukte krystallisirbarer Verbindungen anzusehen. Sie bilden den Schluss der ersten Abtheilung; ihre specielle Aufführung ist alphabetisch geordnet.

B. Kratzend schmeckende Stoffe.

Der wesentliche Charakter liegt nicht allein in dem, allerdings immer scharf hervortretenden, kratzenden Geschmack, sondern noch besonders darin, dass hier der succesive Uebergang zu den Harzen stattfindet. Wir kommen auch hier zum Schluss an eine Reihe von unkrystallisirbaren Substanzen (Weichharzen), welche entschieden den ächten Harzen sehr nahe stehen.

Wie in der ersten Abtheilung, so finden wir auch hier entweder natürliche Glykoside oder nicht gepaarte Verbindungen (wo wenigstens eine solche bis jetzt noch nicht nachgewiesen ist). Auch hier halten wir dieselben Eintheilungsprincipien fest.

I. Unterabtheilung: Glykoside.

Gepaarte Zuckerverbindungen von kratzendem Geschmack. Die Mehrzahl derselben ist unkrystallisirbar und im Allgemeinen sind sie schwer löslich in Wasser. Die meisten besitzen harzartige Natur; sind nicht unzersetzt flüchtig.

Sie zerfallen in drei Gruppen:

1. Gruppe: Basenbildende Glykoside.

Glykoside mit entschieden basischen Eigenschaften, welche gewissermassen den Uebergang von den Bitterstoffen zu den Alkaloiden bilden (man vergleiche das Allgemeine über Glykoside). Es ist bis jetzt ein einziges solches Glykosid bekannt (Solanin). Charakteristisch ist es noch, dass das neben dem Zucker auftretende Spaltungsprodukt stärker basische Eigenschaft besitzt als das Glykosid selbst.

2. Gruppe: Harzbildende Glykoside.

Das neben dem Zucker auftretende Spaltungsprodukt zeichnet sich durch harzartige Beschaffenheit aus. Sie sind entweder krystallisirbar oder amorph, neutral. Die wässrigen Lösungen derselben schäumen meistens stark beim Schütteln (sog. Seifenstoffe).

3. Gruppe: Harzige Glykoside.

Wir zählen hierher die Glykoside der Jalappenharze und des Scam-

moniums. Es sind Harze die durch Behandlung mit Alkalien oder alkalischen Erden unter Aufnahme von Wasser in Säuren übergehen, die dann nicht minder durch stärkere Säuren gefällt werden können, indem sie dadurch in eine andere einfachere Säure und Zucker zerfallen. Sie sind amorph, die durch Spaltung entstehenden Säuren aber krystallisirbar.

II. Unterabtheilung: Oreoselide.

Krystallisirbare gepaarte Neutral-Harze, welche durch Spaltung in Oreoselon und eine flüchtige Säure zerfallen.

III. Unterabtheilung: Kratzend schmeckende Stoffe von unbekannter Natur.

So wie sich an die Pikroglykoside eine Reihe, bis auf weiteres als ungepaart zu betrachtende, bittere Stoffe anschlossen, so findet ein Gleiches auch bei den kratzend schmeckenden Glykosiden statt. Die chemische Natur der unter dieser Rubrik zu betrachtenden Stoffe ist noch nicht erforscht; am nächsten scheinen sie den Harzen zu stehen. Sie sind alle ternär zusammengesetzt, entweder krystallisirbar oder amorph; neutral oder schwach sauer; schwer oder unlöslich in Wasser.

Wir unterscheiden zwei Gruppen:

1. Gruppe: Krystallisirbare.

2. Gruppe: Weichharze.

Diese bilden die Endglieder der zu betrachtenden Körper und stehen den Harzen am nächsten, so dass hier der Uebergang zu den letzteren zu suchen ist. Die Weichharze treten uns als amorphe, meist braune, weiche, nicht austrocknende harzige Massen entgegen, denen ein kratzender, scharfer oder brennender Geschmack eigenthümlich ist. In den Pflanzen scheinen sie nicht immer als solche zu präexistiren, sondern sich erst während der Untersuchung zu bilden und dann ist es möglich, dass sie als Zersetzungsprodukte gepaarter Verbindungen auftreten. Zuweilen scheinen sie auch Gemische von Oxydationsprodukten verschiedener Körper zu sein.

Sie sind entweder neutral oder sauer und im letzteren Falle gehen sie zuweilen mit Alkalien Verbindungen ein.

Aus dieser allgemeinen Zusammenstellung sehen wir, dass das zu bearbeitende Material zunächst in zwei grosse Abtheilungen zerfällt, welche als Bitterstoffe und als kratzende Stoffe bezeichnet wurden. Wenn hier auf die Geschmacksverschiedenheiten zu grosser Werth gelegt wurde, so geschah diess blos der kurzen Bezeichnung halber, denn es machen sich noch andere Unterschiede geltend: wir sehen, dass die Bitterstoffe auch den Uebergang bilden zu einer Reihe von unkrystallisirbaren Körpern, die sich besonders durch ihre leichte Löslichkeit in

Wasser auszeichnen und die den gerbsäureartigen Körpern verwandt sind oder vielmehr denjenigen Stoffen, welchen die bitteren Extraktivstoffe ihren Geschmack verdanken. Sie sind also als Veränderungsprodukte anzusehen, die theils in der Pflanze selbst producirt werden können, theils auch willkürlich durch Kunst erhalten werden.

Während wir hier einen Uebergang zu gerbsäureartigen Körpern wahrnehmen, finden wir bei der zweiten Abtheilung, der kratzenden Stoffe, einen Uebergang zu den Harzen. Das Endglied der kratzenden Stoffe, die Weichharze, besitzen entschieden harzige Eigenschaften, auch sie sind als Spaltungs- oder Oxydationsprodukte anzusehen, welche Veränderungen theils in der Pflanze selbst, theils auch während der Untersuchung hervorgerufen werden.

Wie schon erwähnt sind alle genannten Stoffe pflanzlichen Ursprungs. Ihr Vorkommen in den Pflanzen ist ein äusserst verbreitetes, jedoch bei weitem noch nicht genügend erforschtes. Viele Pflanzen sind auf derartige Stoffe noch gar nicht untersucht.

Selbst schon in den niedrig entwickelten Pflanzen treten diese bitteren Stoffe auf (Pilzen, Flechten); in den höher entwickelten Pflanzen findet man fast in jeder Familie Repräsentanten, welche solche Stoffe enthalten. Auffallend arm an Bitterstoffen sind diejenigen Planzenfamilien, deren Pflanzen reich an Alkaloiden (Solaneen, Papaveraneen) und krystallisirbaren Harzen (Leguminosen, Umbelliferen) sind.

In Bezug auf die Pflanzentheile, in welchen die Bitterstoffe vorkommen, herrscht eben so grosse Allgemeinheit. Bei krautartigen Pflanzen sind es besonders die Blätter, bei baumartigen oder strauchartigen die Rinde, das Holz oder die Wurzel, welche dieselben enthalten. Bemerkenswerth ist noch, dass der Vegetationsprocess besonders die Glykoside zuweilen verändert (spaltet) und es scheint dann, als wenn die neben dem Zucker auftretenden Spaltungsprodukte an der Bildung von Blüthenfarbstoffen theilnehmen, indem sie zu gerbsäureartigen Produkten übergeführt werden.

Fast noch gar nichts bestimmtes wissen wir bis jetzt darüber, in welchen Zellenschichten diese bitteren Principien sich abgelagert vorfinden. Nur wenige Beobachtungen existiren bis jetzt darüber. So findet sich das Cetrarin in der äusseren (Rinde) Schicht der Cetraria; das Columbin in dem Parenchym der Columbowurzel; das Cocculin in den ölreichen Kernen der Kockelskörner. Entweder finden sie sich frei oder gebunden vor.

So leicht und einfach in manchen Fällen die Abscheidung der Bitterstoffe ist, so schwierig und umständlich kann sie aber auch wieder sein, besonders bei solchen, die einer leichteren Veränderung unterworfen sind. Es müssen hier oft die grössten Vorsichtsmassregeln getroffen werden, wenn man zu günstigen Resultaten gelangen will. Regel ist es, dass man bei der Abscheidung solcher Stoffe immer möglichst rasch operirt und die Lösungen nicht zu lange den verändernd wirkenden

Einflüssen der Wärme, der Luft, der vorhandenen Säuren und Alkalien aussetzt.

Zur Ausziehung der bitteren Stoffe aus den Pflanzen oder Pflanzentheilen dienen entweder Wasser oder Weingeist, nur in seltenen Fällen Aether. Wohl zu beachten ist, dass man sich dabei immer mögichst frischen Materials bedient, weil oft schon durch das Trocknen der Vegetabilien (wozu gewöhnlich künstliche Wärme angewendet wird) wesentliche Veränderungen ihrer Bestandtheile hervorgerufen werden und dann günstige Resultate meist nicht zu erwarten sind. Ein Zerquetschen und Auspressen der frischen Pflanzentheile (bei krautartigen Pflanzen) und Verarbeitung des erhaltenen Saftes ist ein wesentlicher Vortheil für die Gewinnung unveränderter Bitterstoffe. Es werden dadurch kleine Volumina von Flüssigkeiten erzielt und dadurch eine rasche Verarbeitung desselben möglich gemacht. Meistens scheitert die Gewinnung reiner Bitterstoffe daran, dass man genöthigt ist, sehr grosse Qualitäten von Material anzuwenden (da sie oft nur in geringer Menge auftreten) und dazu selbstverständlich grosse Mengen von Lösungsmittel nöthig sind. Man hat grosse Volumina einzudunsten, was immer viel Zeit in Anspruch nimmt und dabei Veränderungen mancherlei Art vor sich gehen können. Es müssen dann immer Mittel gewählt werden, um der Flüssigkeit möglichst rasch den Bitterstoff zu entziehen und dazu eignet sich besonders die thierische Kohle (Knochenkohle).

Schon Hopff (Brandes Archiv XXXVIII. 28) gibt an, dass die Holzkohle, sowie auch die Thierkohle mehreren bitteren Pflanzenstoffen das bittere Princip entziehe, entweder schon in der Kälte, oder doch beim Kochen. Auch Warrington, Weppen und andere Chemiker beobachteten, dass besonders die Thierkohle Bitterstoffe und ähnliche Substanzen aus ihren wässrigen Lösungen aufnehme.

Lebourdois (Ann. Ch. et Ph. 3. XXIV. 58, daraus L — K Jahrb. 1847 — 48. 808) und später Bley (Archiv Ph. (2) LXI. 141) empfehlen die Thierkohle zur Isolirung von Bitterstoffen. Auch unsere Erfahrungen stimmen damit überein. Die Knochenkohle eignet sich hierzu am besten und zwar in fein gekörntem Zustande, weil nur dann ein leichtes und rasches Auswaschen möglich ist, während die gepulverte Thierkohle (Beinschwarz) immer nur schwierig völlig ausgewaschen werden kann, wenigstens ist dazu eine bei weitem längere Zeit nöthig.

Lebourdois schlägt vor, die Kohle vorher mit Salz zu reinigen und sie dann zur Isolirung von Bitterstoffen anzuwenden. Dieser Ansicht können wir jedoch im Allgemeinen nicht beipfichten, da aus so gereinigter Kohle die letzten Reste von Chlorcalcium nur schwierig zu entfernen sind, man erhält oft kalkhaltige Produkte, besonders da wo man es mit unkrystallisirbaren Stoffen zu thun hat und dann wirkt eine mit Salzsäure nicht gereinigte Kohle ebenso entbitternd. Gut ist es, wenn man die Kohle vorher anhaltend mit Wasser auskocht, um

kleine Mengen ammoniakalischer Produkte zu entfernen und sie dann frisch glüht.

Die zu entbitternden Flüssigkeiten werden entweder direkt, oder nach vorheriger Concentration mit Thierkohle digerirt oder aber auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten wird dieselbe mit kaltem oder lauwarmen Wasser gut ausgewaschen und dann der Bitterstoff mit heissem Alkohol ausgezogen. Auch der Gerbsäure kann man sich zuweilen bedienen, um Bitterstoffe rasch ihrer Lösung zu entziehen. Homolle und Quevenne empfehlen dieselbe zuerst bei der Darstellung des Digitalins. Später wurde dieses Verfahren besonders von Walz angewendet.

Von Wichtigkeit sind ferner zur Darstellung von Bitterstoffen einige Bleisalze (Bleizucker, Bleiessig), so wie auch reines Bleioxyd. Ist der Bitterstoff nicht fällbar durch Bleisalze, so kann man durch letztere alle damit unlösliche Verbindungen gebende Säuren entfernen, oder man fällt ihn im zweiten Falle selbst; entweder ist dann der Bitterstoff fällbar durch Bleizucker oder durch Bleiessig.

Es folgt eine Uebersicht der verschiedenen Darstellungsmethoden:

A. Für solche Bitterstoffe, welche neutral sind und durch Bleizucker oder Bleiessig nicht gefällt werden.

a) Vorsichtiges Eindunsten der kalt bereiteten wässrigen Auszüge. So gewinnt man z. B. das Aloin aus der Barbados-Aloë.

b) Verdunsten der mittelst Kohle entfärbten weingeistigen Pflanzenauszüge (z. B. Limonin),

c) Der weingeistige Auszug wird zum Extrakt verdunstet und aus letzterem der Bitterstoff mittelst Aether ausgezogen (z. B. Columbin).

d) Man entfernt vorhandenes Fett durch Auspressen oder Ausziehen mit Aether, zieht dann mit Alkohol aus und dunstet ein (z. B. Pikrotoxin).

e) Der heisse wässrige Auszug wird auf dem Wasserbade mit geschlämmten Bleioxyd digerirt, filtrirt, wodurch die mit Bleioxyd unlösliche Verbindungen eingehenden Säuren entfernt werden; das Filtrat befreit man mit Schwefelwasserstoff von gelöstem Bleioxyd und dunstet ein (z. B. Salicin).

f) Die wässrige Abkochung wird mit Bleizucker oder Bleiessig gefällt, das Filtrat von überschüssigem Blei durch Schwefelwasserstoff befreit und eingedunstet (z. B. Populin, Arbutin, Syringin etc.).

g) Die wässrige Abkochung wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat wird zur Entfernung von Bleioxyd und freier Essigsäure mittelst kohlensaurem Natron neutralisirt [1]) und aus der neutralen

1) Hierbei muss ein Ueberschuss von NaO, CO^2 sorgfältig vermieden werden, weil sonst leicht Zersetzung des Bitterstoffs eintritt.

Lösung der Bitterstoff mittelst Gerbsäure gefällt. Der Niederschlag von gerbsaurem Bitterstoff wird mit Bleioxyd (geschlämmten) zu einem dünnen Brei angerührt und die Mischung auf dem Wasserbade eingedunstet. Aus der trocknen Masse zieht man den Bitterstoff mit siedendem Alkohol aus (z. B. Digitalin, Gratiolin). Auch kann man die concentrirten wässrigen Auszüge direkt mit Gerbsäure fällen (Menyanthin, Absynthiin).

B. Für solche Bitterstoffe, welche sauer reagiren und durch Bleizucker oder Bleiessig gefällt werden.

a) Der heiss bereitete wässrige Auszug wird mit Bleizucker von fällbaren Säuren befreit, dann der Bitterstoff mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag von Bitterstoff — Bleioxyd, mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Man dunstet das Filtrat ein (z. B. Daphnin) oder zieht das Schwefelblei mit heissem Alkohol aus (z. B. Ruberythrin).

b) Der wässrige Pflanzenauszug wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die von Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit eingedunstet (Aesculin).

c) Die Pflanzentheile werden mit Kalkmilch ausgekocht; aus dem gebildeten Bitterstoff-Kalk der Bitterstoff durch Salzsäure gefällt (Santonin).

C. Für saure oder neutrale Bitterstoffe. Den heiss bereiteten wässrigen Pflanzenauszug digerirt man mit gekörnter Knochenkohle und entzieht der letzteren nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser durch siedenden Weingeist den Bitterstoff. So lassen sich z. B. Ilicin, Colocynthin, Digitalin, Marrubiin, Teucriin, Syringopikrin isoliren.

Es sei hier noch bemerkt, dass sowohl unter den Glykosiden als auch deren, neben den Zucker auftretenden Spaltungsprodukten, Homologien nachgewiesen sind und Walz macht auf die Wichtigkeit derselben, bezüglich der Anordnung von Glykosiden, aufmerksam. Jedoch sind die Thatsachen über das Auftreten homologer Reihen noch so vereinzelt und zum Theil auch unsicher, dass erst weitere Beobachtungen darüber abzuwarten sind, wenigstens können sie jetzt noch nicht das ordnende Princip sein.

A. Bitterstoffe.

Allen ist ein bitterer Geschmack eigenthümlich.

I. Unterabtheilung. Pikroglykoside.

Gepaarte Zucker- oder Süssstoffverbindungen von bitterem Geschmack.

1. Gruppe. Eläo-Pikroglykoside.

Pikroglykoside, welche durch Spaltung ein ätherisches Oel, einen demselben analogen Körper oder durch weitere Veränderung des neben dem Zucker auftretenden Spaltungsproduktes, einen öligen Körper liefern.

Amygdalin $C^{40}H^{27}NO^{22}$ (Wöhler u. Liebig).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 822.
Denk: Buchn. Repert. XLV. 438.
Winckler: Berzel. Jahrb. XXXIII. 503.
H. Ludwig: Archiv d. Pharm. Mai 1855. 139.
Wicke: L—K Jahrb. 1851. 574 u. 1852. 662.
Keferstein: L—K Jahrb. 1856. 679.

Vorkommen. Robiquet und Boutron-Charlard entdeckten es in den bitteren Mandeln und fanden, dass es durch Aufnahme von HO Bittermandelöl liefere. Seine wahre chemische Constitution ermittelten Liebig und Wöhler. Ausser in den bittern Mandeln (in den süssen ist es nicht enthalten) kommt es noch in den Kernen der Aprikosen, Pfirsichen und Kirschen vor. Nach Wicke's neuesten Untersuchungen findet es sich in den jungen Trieben von Sorbus aucuparia, S. hybrida und S. terminalis, und nach dessen Ansicht wird es gleich dem Stärkemehl in diesen Pflanzen im Herbst abgelagert und im Frühjahr bei der Zellenbildung verwendet. Im Allgemeinen ist das Amygdalin in den Pflanzen aus den Familien der Amygdaleen und Pomaceen vertreten, namentlich in den Arten der Gattungen Amygdalus, Prunus, Sorbus, Amelchior und Cotoneaster,

Darstellung. Die bitteren Mandeln werden durch kaltes Pressen vom fetten Oel befreit; der Presskuchen mehremal mit 90—95 pC. Weingeist ausgekocht; die erhaltenen Auszüge heiss filtrirt, von dem Filtrat 5/6 des Weingeistes abdestillirt und der Rückstand mit 1/2 Volumen Aether vermischt. Das Amygdalin scheidet sich krystallinisch aus. Durch Waschen mit Aether befreit man es von noch anhängendem fetten Oel und durch Umkrystallisiren aus weingeistiger Lösung erhält man es rein. Liebig u. Wöhler.

Eigenschaften. Zarte, blendendweisse, perlmutterglänzende, schuppige Krystalle (zuweilen auch prismatisch); geruchlos, nicht flüchtig, von schwach bitterem Geschmack (Liebig u. Wöhler); geschmacklos (Schlossberger). Leicht löslich in HO und siedendem Weingeist; kalter Weingeist von 95 Vol. pC. löst 1/240; unlöslich in Aether. Wird nicht gefällt durch Metallsalze; für sich innerlich genommen nicht giftig.

Das aus wässriger Lösung krystallisirte Amygdalin verliert bei 120° C 10,5 pC. HO oder 6 At.; aus alkoholischer Lösung krystallisirt es wasserfrei, concentrirte SO^3 löst es mit purpurrother Farbe auf.

Umsetzungen: 1) Eine wässrige Lösung von Amygdalin mit einer wässrigen Emulsinlösung bei gelinder Wärme in Berührung gelassen, zerfällt in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker (Liebig und Wöhler).

$$C^{40}H^{27}NO^{22} + 4HO = C^{14}H^{6}O^{2} + HC^{2}N + 2(C^{12}H^{12}O^{12})$$

Amygdalin. — Bittermandelöl. — Blausäure. — Zucker.

Andere Eiweisskörper bringen diese Spaltung nicht hervor. 17 Gran Amygdalin liefern mit Emulsin zersetzt 1 Gran wasserfreie Blausäure. Mischt man mithin 34 Gran Amygdalin mit 66 Gran Mandelemulsion (von süssen Mandeln), so dass das Gesammtgewicht 100 Gran beträgt, so hat man eine Flüssigkeit von derselben Stärke wie die medicinische Blausäure der Pharm. borussica ed. vj. 1/2 Gran Amygdalin entspricht somit 1 Gran medicinischer Blausäure derselben Pharmakopöe. Liebig.

2) Kocht man Amygdalin mit verdünnter Salzsäure, so spaltet es sich ebenfalls (oft schon sehr rasch) in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker; ein Theil der HC^2N geht dabei in $\overline{Fo}$ und H^3N über. Die gekochte saure Flüssigkeit entwickelt den Geruch nach Bittermandelöl erst nach Zusatz von Aetzkali, bis zur alkalischen Reaktion (H. Ludwig). Amygdalin in rauchender Salzsäure gelöst, gibt beim Erwärmen erst eine gelbe, dann braune Flüssigkeit, aus welcher sich zuletzt ein schwarzbrauner pulveriger Humuskörper abscheidet. Die Lösung enthält Mandelsäure $C^{16}H^{8}O^{6}$, Huminsäure $C^{40}H^{12}O^{12}$ und Salmiak. Wöhler.

3) Amygdalin mit NaO, $2CO^2$ und Hefe der Gährung unterworfen, liefert einen in Alkohol und Aether löslichen krystallisirbaren Körper (von noch unermittelter Zusammensetzung), H^3N und $\overline{Fo}$, aber keine Blausäure. Eine ähnliche Zersetzung soll das Amygdalin beim Durchgang durch den thierischen Organismus erleiden (Ranke). Nach Schlossberger geht es wahrscheinlich unzersetzt in den Harn über, da derselbe beim Emulsin-Zusatz HCy entwickelt.

4) Leitet man salzsaures Gas durch ein breiiges Gemenge von Amygdalin und Alkohol, so bildet sich ein bitter-zusammenziehend schmeckender, flüssiger Körper, im Wasser untersinkend (wahrscheinlich amygdalinsaures Aethyloxyd) und Salmiak, aber keine Humuskörper. Wöhler.

5) Amygdalin mit BaO Wasser gekocht, entwickelt H^3N und in der Lösung befindet sich amygdalinsaurer Baryt BaO, $C^{40}H^{26}O^{24}$.

6) Mit MnO^2 und SO^3 der Destillation unterworfen, liefert es Bittermandelöl, $\overline{Bz}$, CO^2 und H^4NO, SO^3.

7) Mit NO^5 destillirt gibt es Bittermandelöl, $\overline{Bz}$, $\overline{Fo}$ und H^4NO, NO^5.

Aus allen diesen Umsetzungen geht hervor, dass das Amygdalin Bittermandelöl oder das Radikal desselben Benzoyl ($C^{14}H^5$), Blausäure oder das Radikal desselben Cyan (C^2N) und Zucker, oder ein wasserärmeres Kohlenhydrat enthält.

Man könnte bis auf Weiteres die Formel:

$$2(C^{12}H^{11}O^{11}) + (C^{14}H^5, C^2N)$$

d. h. Cyanbenzoyl + Zucker, als die alle Zersetzungen am einfachsten erklärende aufstellen. Durch einfache HO Aufnahme entstünde aus $C^{12}H^{11}O^{11}$ der Zucker $C^{12}H^{12}O^{12}$, durch Vertheilung des H (von 1 At. HO) an das C^2N und des O an das $C^{14}H^5$ entstünde HC^2N und $C^{14}H^5O$ (Benzoyloxyd), welches letztere durch HO Aufnahme Bittermandelöl $C^{14}H^6O^2$ iefert. Durch Oxydation geht dieses in $\overline{Bz}$ $C^{14}H^6O^4$ über; durch Aufnahme der Elemente von HO zerfällt die Blausäure in ameisensaures Ammoniak ($C^2NH + 4HO = H^3N + HO + C^2HO^3$). Durch HO Entziehung liefert der Zucker Huminsäure, die durch völlige Oxydation CO^2 und HO gibt (H. Ludwig).

Myronsäure (Bussy).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 833.
Winckler: L—K. Jahrb. 1849. 436.
Thielau: Wittst. Vierteljahrschr. Ph. VII. 161.
H. Ludwig u. W. Lange: Zeitschr. f. Ch. Ph. III. Jahrg. 1860.

Vorkommen. Die Myronsäure wurde von Bussy in dem schwarzen Senfsamen (von Sinapis nigra L.) an Kali gebunden gefunden. Sie ist der-

jenige Bestandtheil des schwarzen Senfs, welcher durch Einwirkung von Myrosin (Eiweisskörper des schwarzen und weissen Senfs) und Wasser ätherisches Senföl liefert. Bussy schied das Kalisalz der Myronsäure krystallinisch ab. Thielau gelang es nicht, Bussy's myronsaures Kali abzuscheiden, er erhielt nur einen bitter schmeckenden Syrup und glaubte dadurch Bussy's Angabe für unrichtig halten zu müssen. H. Ludwig und W. Lange bestätigten jedoch, ganz neuerdings, die Angaben von Bussy. Sie schieden das myronsaure Kali aus dem schwarzen Senf in grosser Reinheit ab, unterwarfen es der Elementaranalyse, ermittelten seine Constitution und zeigten, dass die Myronsäure ein Glykosid sei.

Der weisse Senfsamen enthält keine Myronsäure. Sie soll nach Winckler auch im Merrettig als saures Kalisalz vorkommen und wahrscheinlich ist sie auch in den Wurzeln von Erysimum Alliaria enthalten (dieselben entwickeln Senföl), aber nicht in den Blättern dieser Pflanze, welche Knoblauchöl geben.

Darstellung. Man erhält die Myronsäure nach Bussy, indem das bei 100° C. getrocknete und zur Entfernung des fetten Oels scharfgepresste Mehl des schwarzen Senfs mit Weingeist von 85 Vol. pC. zuerst kalt, dann bei 50—60° C. auszieht und den Rückstand hierauf mit kaltem oder warmen Wasser behandelt. Der zum Syrup verdampfte wässrige Auszug wird zur Abscheidung schleimiger Stoffe mit schwachem Weingeist digerirt und das Filtrat verdunstet, wo das myronsaure Kali herauskrystallisirt. Aus diesem Salz erhält man die Myronsäure durch Abscheidung des Kali's mit Weinsäure oder durch Umwandlung des myronsauren Kali's in myronsauren Baryt und Zerlegen des letzteren durch verdünnte Schwefelsäure.

Nach Ludwig und Lange kann man den schwarzen Senf sogleich mit Weingeist behandeln, ohne vorher das Fett zu entfernen. Dieselben erhielten aus 3 Civilpfund Senf $7^1/_2$ Grmm. myronsaures Kali.

Eigenschaften. Die Myronsäure ist unkrystallisirbar. Sie stellt einen farblosen, geruchlosen, sauer reagirenden Syrup dar von bitterem Geschmack. Leicht zersetzbar in der Hitze; leicht löslich in HO und Alkohol, aber kaum in Aether. Mit Kali, Natron, Ammoniak und Baryt bildet sie krystallisirbare, mit Kalk, Bleioxyd und Silberoxyd amorphe Salze, die geruchlos sind und einen bitterlichen Geschmack besitzen. Die Myronsäure besteht aus C, H, N, O und S; kocht man ihre wässrige Lösung, so zersetzt sie sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Bussy.

Das Kalisalz der Myronsäure enthält 11,29 pC. Kali und entspricht der Formel KO, $C^{20}H^{19}NS^4O^{18}$ (Ludwig u. Lange). Wie es aus dem Senf erhalten wird, stellt es farblose, glänzende Nadeln dar, luftbeständig, leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in absolutem Alkohol. Es schmeckt kühlend bitter, ist neutral und verliert bei 100° C. kein HO (Bussy).

Spaltung und Zersetzungen. Rührt man zerstossenen schwarzen

Senf mit HO an, so nimmt man bald darauf einen Geruch nach Senföl wahr. Das im schwarzen Senf gleichzeitig vorhandene Myrosin ist die Ursache der Senfölbildung, es veranlasst das myronsaure Kali ätherisches Oel zu liefern.

Das Myrosin wird durch Weingeist unwirksam gemacht, daher ist es auch möglich, das myronsaure Kali ohne Veränderung mit Wasser aus dem Senf ausziehen zu können.

Viel kräftiger tritt die Senfölbildung ein, wenn die reine wässrige Lösung des myronsauren Kali's mit einer Auflösung von Myrosin in Berührung kommt oder mit gestossenem gelben Senf. Bussy.

Bei der Einwirkung des Myrosins auf das myronsaure Kali entweicht durchaus kein Gas, vielmehr beobachtet man eine Absorption von atmosphärischem Sauerstoff. Während der Bildung des Senföls trübt sich die Flüssigkeit milchig unter Abscheidung von reinem Schwefel in geringer Menge. Die Lösung reagirt jetzt sauer, enthält KO, SO^3 und gährungsfähigen Zucker. Weder Bierhefe noch verdünnte Mineralsäuren bringen diese Spaltung hervor.

Kocht man das myronsaure Kali mit wässrigen Alkalien, mit Baryt oder Kalkwasser, so entwickelt sich Ammoniak, es bildet sich schwefelsaures Salz und beim Ansäuren der Flüssigkeit mit Salzsäure entweicht Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Diese Reaktionen deuten auf eine Zersetzung des in dem myronsauren Kali enthaltenen Senföls, namentlich des Schwefelcyans desselben. Der Schwefel tritt an das Alkali, das Cyan verbindet sich mit dem Sauerstoff des Alkali's, aber im Augenblicke der Bildung zerlegt sich die Cyansäure mit den Elementen des Wassers in Ammoniak und Kohlensäure.

Conc. PO^5 schwärzt das myronsaure Kali beim Erwärmen und die Mischung entwickelt den Geruch nach Knoblauchöl. Bleizucker und Bleiessig bringen mit dem myronsauren Kali erst beim Kochen geringe Trübung hervor; Goldchlorid fällt es beim Kochen flockig; Eisenchlorid färbt es braunroth beim Erhitzen, die Färbung verschwindet nicht auf Zusatz von Salzsäure, Salpetersäure macht sie verschwinden und in der Lösung befindet sich dann Schwefelsäure. Zinnchlorür zersetzt das myronsaure Kali unter Bildung von Zinnsulfür und unter Entwicklung von HS; Quecksilberchlorid bringt in der Kälte keine Veränderung hervor, beim Erhitzen scheidet sich Calomel ab; salpetersaures Quecksilberoxydul wird nach und nach zu metallischem Quecksilber reducirt; salpetersaures Silberoxyd bringt nach einiger Zeit eine weisse Fällung hervor, beim Kochen löst sich dasselbe wieder auf und bald darauf scheidet sich schwarzes Schwefelsilber ab. Dabei macht sich ein kräftiger Geruch nach Senföl bemerkbar. Ludwig und Lange.

Aus dem Verhalten des myronsauren Kali's gegen Hg^2O, NO^5, HgCl und SnCl schliessen Ludwig und Lange, dass in demselben schweflige

Säure enthalten sei und betrachten es als eine Verbindung aus Senföl, Zucker und saurem schwefligsauren Kali bestehend.

$$(KO,\ S^2O^4 + C^6H^5,\ C^2NS^2 + C^{12}H^{14}O^{14}).$$

Oder auch als eine Verbindung von saurem unterschwefligsauren Kali mit Cyanallyl und Zucker.

$$(KO,\ S^4O^4,\ H^2O^2 + C^6H^5,\ C^2N + C^{12}H^{12}O^{12}).$$

Beim Erhitzen verkohlt das myronsaure Kali, verbrennt mit hellleuchtender Flamme und hinterlässt eine schmelzbare Asche, bestehend aus schwefelsaurem Kali. Ludwig u. Lange.

Arbutin $C^{24}H^{16}O^{14} + HO$ (Strecker).

Kawalier: L—K. Jahrb. 1852. 638.
Strecker: K—W. Jahrb. 1858. 525.

Vorkommen. Das Arbutin wurde von Kawalier in den Bärentraubenblättern (von Arctostaphylos Uva ursi) gefunden, worin es von dem nicht bitteren Urson begleitet wird.

Darstellung. Das Dekokt der Bärentraubenblätter wird mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch HS von Blei befreit und zum Syrup eingedunstet, wo das Arbutin herauskrystallisirt. Durch Auspressen, Lösen in siedendem Wasser, Behandeln mit Thierkohle und Eindunsten erhält man es rein. Kawalier.

Eigenschaften. Farblose, büschelförmig vereinigte Nadeln. Bei 100° C. verliert es sein Krystallwasser; bei 170° C. schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es ist neutral, schmeckt bitter; löst sich leicht in kochendem HO und Alkohol; wenig in Aether.

Spaltung. Durch mehrtägige Einwirkung von Emulsin oder beim Kochen mit verdünnter SO^3 spaltet es sich in Hydrochinon und Zucker. Kawalier, welcher die Glykosidnatur des Arbutins zuerst fand, nannte das neben dem Zucker auftretende Spaltungsprodukt Arktuvin, Strecker zeigte später, dass es mit dem Hydrochinon identisch sei. Die Spaltung erklärt folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Arbutin.}}{C^{24}H^{16}O^{14}} + 2HO = \underset{\text{Hydrochinon.}}{C^{12}H^6O^4} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} \quad \text{Strecker.}$$

Arbutin mit MnO^2 und SO^3 behandelt, liefert leicht Chinon $C^{12}H^4O^4$ und Ameisensäure.

Beim Einleiten von Chlorgas in eine wässrige Arbutinlösung färbt sich diese sogleich gelb oder roth; nach einiger Zeit scheiden sich gelbe, glänzende Krystallblätter von gechlortem Chinon aus, d. h. einem Gemenge von $C^{12}H^3ClO^4$ und $C^{12}H^2Cl^2O^4$.

Lässt man NO^5 auf Arbutin einwirken, so entsteht ein in goldgelben

Nadeln krystallisirender Nitrokörper. Dieser löst sich in Alkohol und Wasser, nur wenig in Aether; Kalilauge nimmt ihn mit tief rother Farbe auf. Durch Säuren wird dieser Nitrokörper in einen in Aether leicht löslichen krystallisirbaren Körper (wahrscheinlich Nitrochinon oder Nitrochydrochinon) und Zucker gespalten. Ammoniak löst ersteren mit prächtig purpurvioletter Farbe auf; beim Abdampfen der Lösung erhält man metallglänzende, goldig-schillernde Flitter. Strecker.

Das Urson $C^{20}H^{17}O^{2}$ (Hlasiwetz) wurde von Trommsdorff in den Bärentraubenblättern gefunden. Man erhält es durch Ausziehen derselben mit Aether, wo es sich beim Verdunsten des ätherischen Auszuges als krystallinisches Pulver ausscheidet. Durch Umkrystallisiren erhält man es rein. Trommsdorff.

Es bildet feine, seidenglänzende, farblose Nadeln, geruch- und geschmacklos; unlöslich in HO (Unterschied von Arbutin), verdünnten Säuren und Alkalien; schwer löslich in Alkohol und Aether (Trommsdorff). Bei 198—200° C. schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, bleibt es beim Erkalten amorph. Scheint unverändert flüchtig zu sein (Hlasiwetz).

Pinipikrin $C^{44}H^{36}O^{22}$ (Kawalier).

Kawalier: L—K. Jahrb. 1853. 572; 1854. 657.

Vorkommen. Von Kawalier entdeckt. Es findet sich in den Nadeln, der Rinde und auch in kleinen Mengen in der Borke der Kiefer (Pinus sylvestris) und wird darin von eigenthümlichen Gerbsäuren begleitet. Ferner kommt es auch in den grünen Theilen der Thuja occidentalis vor.

Darstellung. Die Kiefernadeln werden mit 40grädigem Alkohol ausgekocht; vor der Abkochung der Weingeist abdestillirt und der Rückstand mit HO vermischt. Man entfernt die sich ausscheidende Harzmasse und fällt die etwas trübe wässrige Flüssigkeit mit Bleiessig. Das Filtrat wird durch HS vom Blei befreit, unter einem CO^{2}strome zum Extrakt eingedunstet und letzterer mit Aether-Weingeist ausgezogen, welcher das Pinipikrin löst. Durch Verdunsten und abermaliges Lösen in Aether-Weingeist entfernt man den letzten Rest von Zucker und citronensauren Salzen. Kawalier.

Eigenschaften. Amorphe, lichtgelbbraune, zu gelbem Pulver zerreibliche, hygroskopische Masse, von intensiv bitterem Geschmack. Löslich in HO und Aether-Weingeist; unlöslich in reinem Aether. Bei 55° C. ist es weich; bei 86° C. dickflüssig und bei 100° C. vollkommen flüssig.

Spaltung. Erwärmt man die wässrige Pinipikrinlösung mit verdünnter SO^{3}, so zerfällt es in ein mit den Wasserdämpfen entweichendes, sich rasch verharzendes, ätherisches Oel, das Ericinol und Zucker.

$$C^{44}H^{36}O^{22} + 4HO = C^{20}H^{16}O^{2} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$$

Pinipikrin. Ericinol. Zucker.
Kawalier.

Ericolin $C^{68}H^{55}O^{41}$ (Rochleder u. Schwarz).

Kawalier: L—K. Jahrb. 1852. 683.
Rochleder u. Schwarz: ebend. 1858. 573.

Vorkommen. Dieses dem Pinipikrin sehr ähnliche Glykosid wurde von Kawalier entdeckt und dann von Rochleder und Schwarz näher untersucht. Es ist in der Familie der Ericineen sehr verbreitet, so in den Blättern von Arbutus, Rhododendron, Erica und Ledum.

Darstellung. Aus dem wässrigen Dekokt der Blätter und Zweige von Ledum palustre wie das Pinipikrin.

Eigenschaften. Braungelbe, klebende Masse, von intensiv bitterem Geschmack. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter SO^3 in Ericinol und Zucker (also in dieselben Bestandtheile wie das Pinipikrin).

$$C^{68}H^{55}O^{41} + HO = C^{20}H^{16}O^{2} + 4(C^{12}H^{10}O^{10})$$

Ericolin. Ericinol. Zucker.
Rochleder u. Schwarz.

Menyanthin $C^{66}H^{54}O^{32}$.

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 812.

Vorkommen. Das Menyanthin bildet den bitteren Bestandtheil des Bitterklees (Menyanthes trifoliata).

Trommsdorff und später Brandes beschäftigten sich zuerst mit der Isolirung desselben, erhielten es jedoch nur in unreiner Form. Von mir wurde es rein abgeschieden und näher untersucht.

Das Menyanthin ist ein dem Pinipikrin von Kawalier nahe verwandter Körper; es hat dieselbe procentische Zusammensetzung und spaltet sich wie dies in ein ätherisches Oel und Zucker, nur kann sein Atomgewicht nicht dasselbe sein, weil bei der Spaltung weit weniger Zucker erhalten wird als die Spaltungsgleichung des Pinipikrins verlangt. Das Atomgewicht ist ein und ein halb mal so gross als das des Pinipikrins.

Darstellung. Der Bitterklee wird wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, die vereinigten und geklärten Auszüge auf dem Wasserbade etwas concentrirt und nach dem Erkalten mit einem Galläpfelaufguss versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer wird gesammelt, gut ausgewaschen und zur Zersetzung der gerbsauren Verbindung mit fein geschlämmten Bleioxyd und Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und das Gemisch auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Die trocken zer-

riebene Masse wird hierauf mit Alkohol ausgekocht, von der filtrirten gelblich-grünen Abkochung der Alkohol abdestillirt, der Rückstand durch Filtration von einem gallertartigen Körper befreit und die klare Flüssigkeit der langsamen Verdunstung überlassen. Das Menyanthin scheidet sich, wenn aller Weingeist verdunstet ist, beim Erkalten als bräunliche terpentinartige Masse ab. Diese wird mit etwas kaltem Wasser abgewaschen und dann wiederholt mit reinem Aether behandelt, so lange letzterer noch etwas aufnimmt. Der Aether entzieht dem rohen Menyanthin eine grüne harzartige Substanz von kratzendem Geschmack. Das rückbleibende Menyanthin wird zur weiteren Reinigung in heissem Wasser gelöst und die erkaltete Lösung mit einer reinen Tanninlösung gefällt. Der Anfangs rein weisse Niederschlag von gerbsaurem Menyanthin geht beim Umrühren pflasterartig zusammen. Er wird mit kaltem Wasser sorgfältig abgewaschen, sodann in Alkohol gelöst, die Lösung mit geschlämmtem Bleioxyd vermischt und das Gemisch auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der trockne Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung mit Thierkohle behandelt und heiss filtrirt. Das farblose Filtrat wird mit etwas Wasser versetzt und der langsamen Verdunstung überlassen, wo sich nach und nach das Menyanthin als fast farblose, terpentinartige Masse ausscheidet, welche über Schwefelsäure getrocknet wird.

Eigenschaften. Völlig über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet stellt das Menyanthin eine fast weisse, amorphe Masse dar, die beim Zerreiben ein vollkommen weisses, luftbeständiges Pulver liefert. Ist das Menyanthin nicht völlig über Schwefelsäure getrocknet, so besitzt es die Eigenschaft Feuchtigkeit aus der Luft auszuziehen und klebrig zu werden. Es ist neutral, schmeckt intensiv und rein bitter. Zwischen 60 bis 65° C. fängt es an weich zu werden; bei 75° C. ist es gelblich durchsichtig; bei 100° C. zäheflüssig und erst bei 115° C. wird es dünnflüssiger. Beim Erkalten erstarrt es zu einer gelblichen, durchsichtigen, harten Masse. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es rasch, beim stärkeren Erhitzen entwickelt sich Anfangs ein aromatischer, später ein scharfer, beissender (dem Senföl ähnlicher) Geruch. Es verbrennt völlig, ohne Rückstand. In kaltem Wasser ist das Menyanthin etwas schwer, aber vollständig löslich, leicht löst es sich in heissem Wasser und Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Die siedend gesättigte wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Menyanthin mit gelbbrauner Farbe auf, welche letztere beim längeren Stehen an der Luft in violettroth übergeht. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich dann dicke, graue Flocken aus. Concentrirte Salpetersäure löst es mit gelblicher Farbe, beim Erwärmen scheidet sich ein bräunlicher Körper aus; concentrirte Salzsäure löst es farblos; beim Kochen bräunt sich die Lösung und trübt sich bald darauf.

Alkalien lösen das Menyanthin ohne Veränderung; Metallsalze fällen es nicht.

Spaltung. Erhitzt man eine wässrige Menyanthinlösung in einer Retorte mit verdünnter Schwefelsäure, so trübt sich die Flüssigkeit bald, es destillirt ein farbloses Oel über, während der Retortenrückstand gährungsfähigen Zucker enthält. Dabei wird immer ein Theil des Menyanthins zu einer braunen harzigen Masse verwandelt.

Das ätherische Oel (Menyanthol) ist farblos, schwerer als Wasser, schwach sauer und von angenehmen Bittermandelöl ähnlichem Geruch. Es reducirt die ammoniakalische salpetersaure Silberoxydlösung. Die Zusammensetzung des Oeles ist noch nicht ermittelt und somit lässt sich auch noch keine sichere Spaltungsgleichung angeben. Bei zwei Spaltungsversuchen wurden im Mittel 24 pC. Zucker erhalten. Es würde sich sonach bei der Spaltung des Menyanthins 1 Atom Zucker bilden = 25,5 pC.

Der Atomkomplex, welcher nach Abzug des Zuckers zurückbleibt, scheint den Benzoëkörpern verwandt zu sein; zieht man 2 Atome Zucker ab, so bekommt man durch Division des Restes mit 3 14 Atome Kohlenstoff. Gibt man dem Menyanthin die Formel $C^{66}H^{56}O^{32}$ (also 2 H mehr) und zieht davon $C^{24}H^{23}O^{23}$ ab, so erhält man den Körper $C^{42}H^{33}O^{9}$ und dieser ist gleich $3\,C^{14}H^{11}O^{3}$ (dreimal Damalursäure). Nur die nähere Untersuchung des öligen Spaltungsproduktes wird uns entscheidende Auskunft geben können.

Gerbsaures Menyanthin.

Versetzt man eine wässrige Menyanthinlösung mit einer reinen Tanninlösung, so erhält man einen rein weissen, beim Umrühren pflasterartig zusammengehenden Niederschlag von gerbsaurem Menyanthin.

Nach dem Trocknen stellt es eine grauliche Masse dar, die sich zu einem luftbeständigen Pulver zerreiben lässt. Seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel:

$$C^{120}H^{80}O^{70} = (C^{66}H^{54}O^{32},\ 3\,C^{18}H^{8}O^{12}) + 2\,HO.$$

In kaltem Wasser ist das gerbsaure Menyanthin fast unlöslich; Weingeist löst es leicht auf. Es schmeckt bitter-adstringirend.

In dem Bitterklee scheint noch eine zweite gepaarte Verbindung enthalten zu sein, die durch Spaltung ebenfalls ein ätherisches Oel, aber keinen Zucker liefert. Dunstet man nämlich die von dem Galläpfelaufguss-Niederschlag abgegossene Flüssigkeit mit Bleioxyd zum Syrup ein und zieht dann letzteren mit Aether aus, so erhält man beim Verdunsten der ätherischen Lösung eine bräunliche, ölig-dünnflüssige Masse von äusserst kratzend-bitterem Geschmack. Diese besitzt schwach saure Reaktion, löst sich nicht in kaltem Wasser, aber wohl in heissem und in Alkohol. Gerbsäure fällt diese Substanz nicht, aber wohl Bleiessig. Die wässrige Lösung derselben mit Eisenchlorid zusam-

mengebracht, gibt eine schmutzig weisse Trübung, auf Zusatz von Ammoniak scheiden sich braune zähe Flocken aus. Das salpetersaure Silberoxyd wird von dem öligen Körper leicht reducirt; Alkalien bewirken vollständige Lösung, erst nach längerem Stehen an der Luft färben sich diese Lösungen röthlich.

Erhitzt man die wässrige Lösung des öligen Körpers mit verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte, so trübt sich dieselbe milchig und es destillirt ein farbloses Oel über. Dabei färbt sich der Retortenrückstand wenig, es scheidet sich nur eine geringe Menge einer braunen harzigen Substanz aus. Zucker wird nicht gebildet.

Wird der ölige Körper mit Wasser der Destillation unterworfen, so liefert er kein Oel. Die Oelbildung wird also erst durch die Einwirkung der Schwefelsäure hervorgerufen.

Das bei der Spaltung erhaltene Oel ist schwerer als Wasser, von saurer Reaktion und von eigenthümlichem aromatischen Geruch, aber nicht bittermandelölartigen, wie das bei der Spaltung des Menyanthins auftretende.

Salicin $C^{26}H^{18}O^{14}$ (Piria).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 843.
Wöhler: L—K. J. 1847—48. 845.
L. A. Buchner. L—K. J. 1853, 569.
G. Städler: chem. Centralb. 1858, 109.
Wittstein: Vierteljahr. p. Pharm. VI. 47.

Vorkommen. Das Salicin wurde von Fontana entdeckt; Leroux stellte es zuerst aus Salix helix rein dar. Beide hielten es für eine Salzbasis, was L. Gay-Lussak und Magendie wiederlegten. Genauer wurde es von Piria untersucht. Es ist ein Bestandtheil der bitterschmeckenden Weidenrinden; die Menge desselben variirt jedoch darin sehr. Die Salices purpureae enthalten in ihrer Rinde relativ mehr Salicin als Gerbstoff, während die Salices fragiles in ihrer Rinde relativ mehr Gerbstoff als Salicin enthalten. Am vortheilhaftesten ist die Rinde von Salix helix zur Salicindarstellung und zwar von zwei oder dreijährigen Zweigen. Ferner kommt es in einigen Pappeln vor, besonders Populus tremula, alba, graeca (Braconnot) und balsamea (Wittstein). Wöhler fand es in geringer Menge im Castoreum canadense u. A. Buchner in den Blüthenknospen von Spiraea ulmaria.

Darstellung. Die Weidenrinde wird zwei bis dreimal mit Wasser ausgekocht, die Abkochungen verdampft, bis der Rückstand dreimal so viel wiegt als die angewandte Rinde. Die concentrirte Flüssigkeit wird nun 24 Stunden lang mit fein geschlämmten Bleioxyd digerirt, die klare Flüssigkeit mittelst HS von Blei befreit und zum Syrup eingedunstet. Nach einigen Tagen krystallisirt das Salicin heraus; durch Abpressen von der Mutterlauge, Auflösen und Umkrystallisiren wird es gereinigt. Duflos.

2) Das Weidenrindendekokt wird mit Kalkhydrat vermischt, nach einigem Stehen filtrirt, zum Syrup eingedunstet, dieser mit Weingeist behandelt und die filtrirte weingeistige Lösung verdunstet. Es krystallisirt das Salicin heraus. Nees v. Esenbeck.

3) Das Weidenrindendekokt wird mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mittelst HS vom Blei befreit, mit Thierkohle entfärbt, eingeengt und durch Krystallisation des Salicin gewonnen. Braconnot.

Eigenschaften. Aus wässriger Lösung krystallisirt das Salicin in farklosen, rektangulären Blättchen, mit scharf abgestumpften Kanten; aus der Lösung verdünnter Säuren in vierseitigen Prismen. Löslich in 18 Th. Wasser von 19° C.; siedendes Wasser löst es in allen Verhältnissen. Leicht löslich in Weingeist; unlöslich in Aether und ätherischen Oelen. Es schmeckt stark und rein bitter, reagirt neutral, lenkt das polarisirte Licht nach links ab (Bouchardat). Bei 100° C. schmilzt es wie Fett und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Stärker erhitzt wird es zersetzt. Mit Bleioxyd geht es eine in Wasser lösliche Verbindung ein 4 PbO, $C^{26}H^{18}O^{14}$ (Piria); basisch essigsaures Bleioxyd fällt es nicht, erst auf Zusatz von Ammoniak fällt weisses Salicin - Bleioxyd.

Spaltungs- und Zersetzungsprodukte.

1) Uebergiesst man 50 Th. Salicin mit 200 Th. Wasser, vermischt es mit 3 Th. Synaptas und lässt das Gemenge in einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur stehen, so ist nach 12 stündiger Einwirkung alles Salicin verschwunden; es ist in Traubenzucker und Saligenin gespalten.

$$\underset{\text{Salicin}}{C^{26}H^{18}O^{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Saligenin}}{C^{14}H^{8}O^{4}} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} \text{ (Piria).}$$

Das Saligenin scheidet sich grösstentheils krystallinisch ab, durch Schütteln mit Aether trennt man es von dem Zucker, durch Verdunsten der ätherischen Lösung und umkrystallisirt aus heissem Wasser erhält man es rein.

2) Dieselbe Spaltung erleidet das Salicin beim Kochen seiner concentrirten wässrigen Lösung mit verdünnter SO^3 oder HCl. Das klare Gemisch trübt sich nach einigen Augenblicken durch ausgeschiedenes Saligenin. Durch längeres Kochen geht das Saligenin unter Verlust von 2 HO in Saliretin $C^{14}H^{6}O^{2}$ über.

3) Bei Einwirkung von Chlor auf wässrige Salicinlösung entstehen mehrere chlorhaltige Substitutionsprodukte, nämlich:

a) Monochlorsalicin $C^{26}H^{17}ClO^{14}$; weisse seidenglänzende Nadeln, bitterschmeckend, mit Synaptas wie Salicin behandelt, liefert es Zucker und Chlorsaligenin.

$$\underset{\text{Monochlorsalicin}}{C^{26}H^{17}ClO^{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Chlorsaligenin}}{C^{14}H^{7}ClO^{4}} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

b) Bichlorsalicin $C^{26}H^{16}Cl^{2}O^{14} + 2\,HO$; schneeweisse Krystallna-

deln, mit Synaptas Zucker und Bichlorsaligenin $C^{14}H^{6}Cl^{2}O^{4}$ liefernd.

c) Trichlorsalicin $C^{26}H^{15}Cl^{3}O^{14} + 2\,HO$. Gelbliche Krystallnadeln, von bitterem Geschmack. Liefert mit Synaptas Zucker und Trichlorsaligenin $C^{14}H^{5}Cl^{3}O^{4}$.

4) Bei Einwirkung von 10 Th. schwacher NO^{5} (1,165 sp. Gew.) ohne Anwendung äusserer Wärme, auf 1 Th. Salicin verwandelt es sich nach 24 Stunden in weisse Krystallnadeln von Helicin $C^{52}H^{35}O^{31}$. Dieses spaltet sich beim Kochen mit Alkalien, Säuren oder durch Einwirkung von Emulsin in salicylige Säure und Zucker.

$$\underset{\text{Helicin}}{C^{52}H^{35}O^{31}} + HO = \underset{\text{salicylige Säure}}{2\,(C^{14}H^{6}O^{4})} + \underset{\text{Zucker.}}{2\,(C^{12}H^{12}O^{12})}$$

Bei Anwendung einer schwächeren NO^{5} (1,09 sp. Gew.) bildet sich Helicoidin, ein aus gleichen Aequivalenten Helicin und Salicin bestehender Körper, von der Krystallform des Salicins.

Emulsin spaltet das Helicoidin in Zucker, Saligenin und salicylige Säure.

Durch starke NO^{5} wird das Salicin in der Wärme heftig zersetzt. Anfangs bilden sich gepaarte Salpetersäuren (Nitrosalicylsäure und Anilotinsäure), später entsteht ein Gemenge von Pikrinsäure und Oxalsäure.

5) SO^{3}, HO löst das Salicin mit blutrother Farbe auf; ausser den rothen entstehen auch noch violette und anders gefärbte Produkte. Nämlich:

Salolivin $C^{14}H^{6}O^{4}$; olivengrün, krystallisirbar.

Salirufin $C^{14}H^{7}O^{6}$; rothe, harzige, in Alkohol lösliche Masse.

Rutilinschwefelsäure $2\,(C^{14}H^{6}O^{2}), SO^{3}$; violettes Pulver (Mulder).

6) Salicin mit KO, $2\,CrO^{3}$ und verdünnter SO^{3} erhitzt bildet Salicylsäure, Ameisensäure und Kohlensäure.

7) Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erwärmt zerlegt es sich in CO^{2} und Chloranil; letzteres scheidet sich in Krystallen aus.

8) Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, bildet es unter Hgas Entwicklung salicylsaures Kali KO, $C^{14}H^{5}O^{5}$.

Saligenin $C^{14}H^{8}O^{4}$; $C^{14}H^{6}O^{2} + 2\,HO$.

Das Saligenin lässt sich als ein Alkohol betrachten, dessen Aldehyd die salicylige Säure ist. Wir hätten somit ein hier ternär zusammengesetztes Alkoholradikal $C^{14}H^{7}O^{2}$ (Salicoyl) anzunehmen, dessen Oxydhydrat dann $C^{14}H^{8}O^{4}$ sein würde, welches allerdings der Zusammensetzung des Saligenins entspricht. Das Salicin wäre sonach ein gepaarter Alkohol, aus dem basischen Zucker und dem basischen Saligenin bestehend.

Aus seinen Lösungen erhält man das Saligenin in perlmutterglänzenden, rhombischen, fettig anzufühlenden Tafeln, kleinen Rhomboëdern und

kleinen glänzenden Nadeln. Unter 100° C. schmilzt es, erstarrt bei 82° C. zu einer krystallinischen Masse, sublimirt in feinen, weissen, schillernden Blättchen. Es löst sich bei 22° C. in 15 Th. Wasser, siedendes Wasser löst es fast in jedem Verhältniss auf. Die Lösung ist dickflüssig und schäumt wie Seifenwasser. Alkohol und Aether lösen es leicht, letzterer entzieht es der wässrigen Lösung. Es ist neutral, wird nicht gefällt durch Bleizucker, wohl aber durch basisch essigsaures Bleioxyd. Dieser Niederschlag ist von wechselnder Zusammensetzung. Fe^2O^3 Salze färben die wässrige Saligeninlösung stark indigblau, die Färbung verschwindet beim Erwärmen, durch Chlor, freie Säuren. In alkoholischer oder ätherischer Lösung kann diese Färbung nicht hervorgebracht werden.

Umwandlungen.

1) Durch Wärme. Saligenin auf 140—150° C. erhitzt, gibt Wasser aus, verliert dabei sein Vermögen beim Abkühlen krystallinisch zu erstarren und verwandelt sich in Saliretin $C^{14}H^6O^2$; eine in der Hitze bernsteingelbe Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer durchsichtigen, amorphen Masse erstarrt. Das Saliretin ist isomer mit Benzoin und Bittermandelöl.

2) Durch Chlor wird das Saligenin in seiner wässrigen Lösung in Trichlorphenylsäure HO, $C^{12}H^2Cl^3O$ (Laurents Chlorophenissäure) verwandelt.

Eine angenehm riechende, krystallinische, sublimirbare Säure, bei 58° C. zu gelben Oel schmelzend und krystallinisch erstarrend, bei 256° C. siedend.

3) Conc. SO^3 löst das Saligenin mit rother Farbe auf, beim Kochen mit verdünnter geht es unter Wasserverlust in Saliretin über.

4) Verdünnte NO^5 färbt die Saligeninlösung dunkelroth, es scheidet sich ein rothes Oel ab und die Flüssigkeit enthält salicylige Säure, concentrirte NO^5 verwandelt es in Nitropikrinsäure und CO^2, unter Entwicklung von salpetriger Säure.

5) Mit HO, SO^3 und MnO^2 und wenig HO destillirt, gibt das Saligenin Ameisensäure und CO^2, keine salicylige Säure.

6) CrO^3, KO, CrO^3 oder AgO verwandeln es in salicylige Säure und HO, ohne ein anderes Nebenprodukt.

$$C^{14}H^8O^4 + 2O = C^{14}H^6O^4 + 2HO.$$

7) Kalilauge löst das Saligenin, Aether entzieht es dieser Lösung nicht, erst nach den Sättigen des Alkalis mit einer Säure wird es von Aether aufgenommen. Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, bildet es unter Hgas Entwicklung salicylsaures Kali, aus welchem durch stärkere Säuren die Salicylsäure abgeschieden werden kann.

8) Mit H^3N und atmosphärischer Luft in Berührung gibt das Saligenin eine grüne Lösung, die auf Zusatz von Säuren rosenroth und beim Sättigen mit H^3N wieder grün wird. Kocht man die grüne Flüssigkeit

einige Augenblicke, so verschwindet die grüne Farbe, erscheint aber beim Erkalten wieder. Piria.

Populin $C^{40}H^{22}O^{16} + 4\,HO$ (Piria). (Benzosalicin).

Braconnot: Berzel. Jahrb. XI. 286.
Piria: L. — K. Jahrb. 1852. 660 u. 1855. 687.

Vorkommen. Findet sich in der Rinde von Populus tremula, alba und graeca, neben Salicin (Braconnot).

Darstellung. Wie beim Salicin. Zuerst krystallisirt das Salicin, Populin bleibt in der Mutterlauge, aus welcher es durch Sättigen mit KO, CO^2 abgeschieden wird. Durch mehrmaliges Auflösen in kochendem Wasser und Erkaltenlassen erhält man es rein. Braconnot.

Eigenschaften. Weisses dem Stärkemehl ähnliches Pulver (aus zarten Nadeln bestehend); schmeckt kratzend, süss, dem Süssholz ähnlich. Bei 100° C. verliert es 4 At. HO, bei 180° C. schmilzt es zu einer farblosen, beim Erkalten glasartig erstarrenden Flüssigkeit. Weiter erhitzt entwickelt es stechend riechende, sich zu feinen Nadeln condensirenden Dämpfen (wahrscheinlich $\overline{Bz}$). Es löst sich in 1896 Th. HO von 9° C. und in 70 Th. siedenden, leicht löslich in Alkohol und verdünnten Säuren. Aus letzterer Lösung fällt es beim Neutralisiren wieder heraus. In Aether ist es kaum löslich, concentrirte SO^3 löst es mit rother Farbe.

Es lässt sich als ein mit Benzoësäure gepaartes Salicin betrachten. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es nämlich in BaO, $\overline{Bz}$ und Salicin. Piria. Verdünnte SO^3 oder HCl spalten es beim Kochen in Saligenin (beim längeren Kochen in Saliretin), $\overline{Bz}$ und Zucker.

$$\underset{\text{Populin}}{C^{40}H^{22}O^{16}} + 4\,HO = \underset{\overline{Bz}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{Saligenin}}{C^{14}H^{8}O^{4}} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Piria. Emulsin bewirkt die Spaltung nicht. Lässt man auf 1 Th. Populin 10—12 Th. NO^5 von 1,30 sp. Gew. kalt einwirken, so löst es sich mit gelblicher Farbe darin auf; nach einigem Stehen krystallisirt aus der Lösung Benzohelicin $C^{40}H^{20}O^{16}$. Stärkere NO^5 zersetzt es beim Erwärmen, es scheiden sich gelbe Krystalle (wahrscheinlich Nitrobenzoësäure und Pikrinsäure) aus, die Lösung enthält $\overline{O}$.

Das Benzohelicin ist dem Helicin ähnlich, krystallisirt wie diess in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien spaltet es sich in $\overline{Bz}$, salicylige Säure und Zucker.

$$\underset{\text{Benzohelicin}}{C^{40}H^{20}O^{16}} + 4\,HO = \underset{\overline{Bz}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{salicylige Säure}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Piria. Das Benzohelicin verhält sich zum Helicin, wie das Populin zum Salicin. Mit MgO gekocht liefert es MgO, $\overline{Bz}$ und Helicin. (Piria).

Hallwachs (Ann. Ch. Ph. CI. 372) will in den Knospen von Populus nigra und dilatata ein neues Glykosid gefunden haben, hat demselben aber noch keinen Namen gegeben.

Er erhielt es durch Auskochen der Knospen mit Kalkwasser, Ansäuern des eingeengten Dekoktes mit Salzsäure, Auskochen des entstandenen Niederschlags mit Wasser. Beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt das Glykosid heraus. Durch Waschen mit kaltem Wasser, Lösen in heissem Wasser, Fällen mit Bleizucker, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, heisses Filtriren und Krystallisiren lassen erhält man es rein.

Geschmacklose, schwachriechende, mikroskopische Blättchen und Prismen. Löslich in 1998 Th. kaltem Wasser, leicht in heisser zu stark sauer reagirender Flüssigkeit und ebenso in Alkohol, vom Aether braucht es 44 Th. zur Lösung. In wässrigen Alkalien löst es sich ebenfalls leicht auf.

Bei 180° C. schmilzt es.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit strohgelber Farbe, wenig Zusatz von Salpetersäure erhöht die Farbe zu dunkel carmoisinroth.

Mit Salpetersäure erzeugt es Pikrinsäure. Nach dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Barytwasser enthält die Flüssigkeit Zucker. (Hallwachs).

2. Gruppe. Chromo-Pikroglykoside.

Entweder wahre Chromogene oder selbst schon gefärbte Verbindungen.

Phloridzin $C^{42}H^{24}O^{20} + 4\,HO$ (Hlasiwetz).

Löwig: organ. Ch. 7. Aufl. 913.
Liebig: L—K. Jahrb. 1850. 543.
Roser: ebendas.
Wilhelmy: ebendas. 176.
Strecker: ebendas. 544.
Hlasiwetz: K—W. Jahrb. 1857. 324.
Grailich. ebendas. 325.
C. Nachbauer: Chem. Centralb. 1858. 593.
H. v. Gilm: K—W. Jahrb. 1859. 308.

Vorkommen. Das Phloridzin wurde von de Konik entdeckt. Stass und später Hlasiwetz unterwarfen es einer gründlichen chemischen Untersuchung. Es findet sich in der Wurzelrinde von Aepfel-, Birnen-, Kirschen- und Pflaumenbäumen.

Darstellung. Die frische Wurzelrinde wird einige Stunden mit schwachem Weingeist bei 50° C. digerirt; der Auszug filtrirt, der Weingeist abdestillirt und der Rückstand der Krystallisation überlassen. Durch Lösen der ausgeschiedenen Krystalle in HO, Entfärben der Lösung mit Thierkohle,

Eindunsten und Krystallisiren lassen erhält man es rein. Die Ausbeute beträgt ungefähr 5 pC. der angewandten frischen Wurzelrinde. de Konik.

Eigenschaften. Weisse, seidenglänzende Nadeln, von adstringirendem bitteren Geschmack, hintennach süsslich. Spec. Gew. 1,43, schmilzt bei 106—109° C., bei 130° C. (wegen Verlust der Hälfte seines Krystallwassers) wieder fest werdend und dann erst zwischen 158—160° C. abermals schmelzend. Bei 225° C. verwandelt es sich in ein rothes Harz. 1 Th. Phloridzin löst sich in 1000 Th. kaltem, aber in jedem Verhältniss siedendem Wasser; Alkohol und Aether löst es leicht. Alkalien lösen es unverändert auf; Eisenchlorid färbt die Phloridzinlösung schön dunkelviolett. Durch Bleiessig wird es gefällt.

Spaltungen und Zersetzungen. 1) Wird das Phloridzin mit verdünnten Säuren (SO^3, HCl, PO^5, $\overline{O}$) erwärmt, so spaltet es sich in Phloretin und Zucker. Stass.

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C^{42}H^{24}O^{20}} + 2\,HO = \underset{\text{Phloretin}}{C^{30}H^{14}O^{10}} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Das Phloretin krystallisirt in weissen Blättchen, schmeckt süss; schwer löslich in kaltem HO und Aether, leicht in Weingeist. Schmilzt bei 180° C. und zersetzt sich bei stärkerer Erhitzung. CrO^3 oxydirt es zu Ameisensäure und CO^2. An der Luft absorbirt die Phloretinlösung Sauerstoff und geht in einen orangefarben Körper über; mit NO^5 erzeugt es Nitrophloretinsäure.

Es ist abermals ein Glykosid und spaltet sich bei Einwirkung von Kali in Phlorogluein und Phloretinsäure.

$$\underset{\text{Phloretin}}{C^{30}H^{14}O^{10}} + KO, HO = \underset{\text{Phloretins. Kali}}{KO, C^{18}H^{9}O^{5}} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C^{12}H^{6}O^{6}}$$

Hlasiwetz.

Die Spaltung gelingt am besten durch Eindampfen des Phloretins mit überschüssiger Kalilauge, bis die Masse breiig geworden ist (nicht bis zum Schmelzen), Lösen der Masse in Wasser, Einleiten von CO^2, Eindampfen und Auskochen der Salzmasse mit Alkohol. Die alkoholische Lösung enthält jetzt phloretinsaures Kali, welches durch Aether gefällt und und mittelst HCl zersetzt wird, wobei sich die Phloretinsäure krystallinisch abscheidet und durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Das Phloroglucin erhält man aus der in Alkohol unlöslichen Salzmasse, durch Neutralisiren derselben mit SO^3, Eindunsten, Auskochen des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten der Lösung, wo das Phloroglucin herauskrystallisirt. Hlasiwetz.

Die Phloretinsäure HO, $C^{18}H^9O^5$ krystallisirt aus wässriger Lösung in zolllangen, spröden Prismen; schmeckt säuerlich, adstringirend; löst sich leicht in Aether. Gegen Reagentien verhält sie sich wie die Chromogensäuren der Flechten. H^3N färbt sie an der Luft roth; Bleichkalklösung vorübergehend rothbraun; Eisenchlorid grün;

von Bleizucker, Hg^2O, NO^5 und HgO, NO^5 wird sie gefällt. Sie zersetzt die CO^2 Salze mit Leichtigkeit und gibt neutrale Salze, die leicht krystallisiren; sie ist einbasisch (Wurtz, Kopp), nach anderen zweibasisch. Hlasiwetz.

Ueber Phloroglucin vergl. Schlossberger org. Ch. 5. Aufl. 765.

2) Beim Erwärmen mit verdünnter NO^5 liefert das Phloridzin $\overline{O}$, CO^2 und Nitrophloretin.

3) Das Phloridzin absorbirt 11—12 pC. H^3N. Der Luft ausgesetzt absorbirt diese Verbindung Sauerstoff, färbt sich dabei nach einander hellgelb, orange, purpurroth, endlich blau und ist nun in Phloridzein-Ammoniak umgewandelt, welches durch Alkohol gefällt werden kann.

Das Phloridzein-Ammoniak $H^3N, C^{42}H^{30}N^2O^{26}$ ist ein schön blaues, luftbeständiges, amorphes Pulver, von bitterem Geschmack; in HO zu einer schön blauen Flüssigkeit löslich. $\overline{A}$ fällt aus dieser Lösung einen rothen amorphen Körper, das Phloridzein $C^{42}H^{30}N^2O^{26}$.

Folgende Gleichung mag die Bildung des Phloridzein's veranschaulichen:

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C^{42}H^{24}O^{20}} + 4\,HO + 2\,H^3N + 6\,O = \underset{\text{Phloridzein.}}{C^{42}H^{30}N^2O^{26}} + 4\,HO$$

Es ist leicht löslich in siedendem HO, unlöslich in Alkohol und Aether, bildet mit Basen blaue Verbindungen. Durch HS und andere Reduktionsmittel wird es entfärbt. Es schliesst sich eng an gewisse Flechten-Pigmente an.

Aesculin $C^{42}H^{24}O^{26}$ (Rochleder und Schwarz).

Syn. Polychrom, Bicolorin.

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 764.
Rochleder und Schwarz: L—K. Jahrb. 1853. 550; 1854. 631.
Zwenger: L—K. Jahrb. 1854. 631.
Rochleder: daselbst 1856. 678; Ch. Centralb. 1857. 358.

Vorkommen. An dem Holze von Quilandia Moringa wurde zuerst die Beobachtung gemacht, dass ein heiss bereiteter wässriger Auszug desselben im reflektirten Lichte blau erscheint. Ein ähnliches Verhalten fand Fleischmann später bei der Rosskastanienrinde und Nolde am Quassienholz und rothen Sandelholz. Raab gab dem Stoffe in der Quassia den Namen Schillerstoff; Martius nannte den Schillerstoff der Rosskastanienrinde Bicolorin; Kastner Polychrom. Minor scheint letzteren zuerst rein abgeschieden zu haben; Dahlström nannte ihn Aesculin, dessen chemische Constitution Rochleder und Schwarz ermittelten.

Darstellung. 1) Der heisse wässrige Auszug der Rosskastanienrinde wird mit Bleizuckerlösung gefällt, das Filtrat von überschüssi-

gem Blei durch HS befreit und die klare Flüssigkeit zum Syrup eingedunstet. Nach einigen Tagen erstarrt derselbe zu einem Krystallbrei, dieser wird mit wenig HO angerührt, die Krystalle auf einen Filter gesammelt, ausgepresst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Minor.

2) Die Rosskastanienrinde wird mit 80 procentigem Alkohol erschöpft, der Alkohol vom Auszug, bis auf $1\,^1/_2$ Th., abdestillirt. Aus dem Rückstand krystallisirt nach längerem Stehen das Aesculin heraus; durch Waschen mit kaltem Wasser wird es von extraktiven Materien befreit, sodann in einem kochenden Gemisch von 1 Th. Aether und 5 Th. Weingeist gelöst, nach dem Erkalten scheidet sich das Aesculin aus und durch Wiederholung derselben Operation wird es gereinigt. Trommsdorff.

Eigenschaften. Blendend weisse, aus sehr kleinen nadelförmigen Krystallen bestehende, lockere Masse, geruchlos, etwas bitter schmeckend (Zwenger), von bitterem Geschmack (Rochleder und Schwarz), schwach sauer. Bei 160° C. schmilzt es unter Wasserabgabe zu einer farblosen Masse, die beim Erkalten amorph erstarrt und beim Uebergiessen mit HO wieder in gewöhnliches krystallinisches Aesculin übergeht. (Zwenger). Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird es verändert (enthält dann Zucker und Aesculetin) und erstarrt jetzt beim Erkalten krystallinisch. Der trocknen Destillation unterworfen sublimiren wenig gelbgefärbte Krystalle von Aesculetin. Kaltes Wasser löst nur $^1/_{300}$, kochendes mehr; absoluter Alkohol $^1/_{200}$, 82 pC. Weingeist $^1/_{100}$ und Weingeist von 58 pC. $^1/_{80}$ Aesculin. In Aether und Terpentinöl ist es unlöslich. Sehr charakteristisch ist der schön blaue Schiller, welchen die wässrige Aesculinlösung bei auffallendem Lichte zeigt, selbst sehr verdünnte Lösungen bringen dieses Schillern noch hervor, ja ein Milliontheil Aesculin in Wasser gelöst, soll diese Eigenschaft noch besitzen. Säuren benehmen der Auflösung die Eigenschaft zu schillern; Alkalien stellen sie wieder her. Chlorwasser färbt die Aesculinlösung roth, unter Aufhebung des Schillers. Bleiessig fällt es blassgelb; Wasser und Weingeist entziehen dem Niederschlag beim Auswaschen fortwährend Aesculin. Andere Metallsalze fällen es nicht. (Zwenger).

Spaltung. Erwärmt man Aesculin mit verdünnter SO^3 oder HCl auf dem Wasserbade, so spaltet es sich in Aesculetin und Zucker.

$$\underset{\text{Aesculin}}{C^{42}H^{24}O^{26}} + 6\,HO = \underset{\text{Aesculetin}}{C^{18}H^{6}O^{8}} + \underset{\text{Zucker.}}{2\,C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Rochleder und Schwarz. Emulsin bewirkt die Spaltung auch.

Das Aesculetin $C^{18}H^{6}O^{8}$ bildet farblose Nadeln und Blättchen. Sehr schwer löslich in HO, selbst kochendes löst nur wenig davon, leicht löslich in siedendem Weingeist. Die heiss gesättigte wässrige Lösung besitzt bei durchfallendem Licht eine schwach gelbliche, bei reflektirtem eine schwach blaue Farbe (auch bei Anwesenheit von Aesculin). Es besitzt den Charater einer schwachen Säure. Alkalisches Wasser löst es mit

Leichtigkeit auf; die Lösungen sind goldgelb. Auf Säure-Zusatz verschwindet die gelbe Farbe und es fällt das gelöste Aesculetin in seidenglänzenden Nadeln nieder. Die geringste Menge eines Alkalis oder Erdalkalis ist hinreichend, um die Aesculetinlösung gelb zu färben.

Mit Ammoniak geht es eine in glänzenden citronengelben Blättchen krystallisirende Verbindung ein. Bei 270° C. schmilzt es zu einer ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, verflüchtigt sich vor und nach dem Schmelzen theilweise. Reducirt die AgO, NO^5lösung zu metallischem Ag; die kalische Kupferoxydlösung zu Cu^2O. Eisenoxydsalze färben es schön grün; freie Säure verhindert die Färbung.

Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt sowohl die wässrige, als auch die weingeistige Lösung; im ersten Falle ist der Niederschlag citronengelb, gallertartig, im zweiten Falle citronengelb, pulvrig. Concentrirte HCl zersetzt das Aesculetin nicht, concentrirte SO^3 zerstört es beim Erwärmen, NO^5 verwandelt es in $\bar{O}$. Beim Kochen des Aesculetins mit Barytwasser geht dasselbe in Aesculetinsäure HO, $C^{18}H^{11}O^{12}$ über. Dieselbe Säure entsteht auch neben Glucin- und Apoglucinsäure, wenn Aesculin mit Barytwasser gekocht wird. Rochleder.

Fraxin $C^{42}H^{23}O^{27}$ (Rochleder).

Keller: Buchn. Repert. XLIV. 438.
Buchner und Herberger: Berzel. Lehrb. d. Ch. 3. Aufl. B. 7. 410.
Rochleder und Schwarz: L—K. Jahrb. 1853. 555.
Stenhouse: L—K. Jahrb. 1854. 627.
Salm-Horstmar: K—W. Jahrb. 1857. 525; 1859. 576.
Rochleder: Poggend. Ann. CVII. 381.
A. Wurtz: K—W. Jahrb. 1859. 577.
G. Stokes: das. 578.

Vorkommen. Keller erhielt aus der Eschenrinde (von Fraxinus excelsior) eine in Prismen krystallisirende Substanz, welche basische Eigenschaften haben sollte; Buchner d. A. gab derselben den Namen Fraxinin. Später zeigten Buchner und Herberger, dass das Kellersche Fraxinin keine basischen Eigenschaften besitze. L. Gmelin beobachtete schon 1840 den blauen Schiller des Eschenrindendekokt's; Fürst Salm-Horstmar isolirte die fluorescenzzeigende Substanz und nannte sie Fraxin. Rochleder untersuchte das Fraxin näher und erklärte es identisch mit dem Paviin von Stokes, derselbe fand es ferner in der Rosskastanienrinde.

Darstellunng. 1) Aus der Eschenrinde. Die zur Blüthenzeit gesammelte Rinde wird mit heissem HO ausgezogen, der Auszug mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, hierauf das Filtrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd. Letzterer Niederschlag wird mit HO angerührt und durch HS zersetzt und die vom PbS abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation eingedunstet. Fürst Salm-Horstmar.

2) Aus Rosskastanienrinde. Die Rinde wird mit Weingeist von 85° C. ausgekocht, der Auszug mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit HS zersetzt und das Filtrat im Vacuo über SO^3 eingedunstet, wo das Fraxin herauskrystallisirt. Durch Anrühren mit wenig HO wird es von Gerbsäure befreit und durch Umkrystallisiren aus heisser wässriger Lösung gereinigt. Rochleder.

Eigenschaften. Farblose, büschelförmig vereinigte Nadeln, von schwachbitterem, dann adstringirendem Geschmack. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem HO und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung reagirt sauer und zeigt selbst in sehr verdünntem Zustande, besonders bei Anwesenheit von Spuren von Alkalien am Tageslicht blaue Fluorescenz, die im blauen Lichte von Koboltglas schwefelgelb erscheint. Auf Säurezusatz verschwindet die Fluorescenz, Alkalien rufen sie wieder hervor. Bei 320° C. schmilzt das Fraxin zu einer rothen Flüssigkeit unter Verlust von HO, beim Erkalten erstarrt es amorph und wird jetzt von alkalihaltigem Wasser mit gelbrother Farbe aufgelöst. Wird das geschmolzene Fraxin mit Wasser übergossen, so wird es undurchsichtig und zerfällt zu einem rehfarbenen Pulver. Alkalien färben das reine Fraxin gelb, Fe^2Cl^3 grün, in weingeistiger Lösung bringt es einen gelben Niederschlag hervor. Ammoniakalische Bleizuckerlösung fällt es gelb.

Spaltung. Erwärmt man das Fraxin auf dem Wasserbade mit verdünnter SO^3 (1 Th. HO, SO^3 auf 8 Th. HO und 4 Vol. Gramme davon auf 1 Gramm Fraxin ist das passendste Verhältniss), so spaltet es sich in Fraxetin und Zucker.

$$\underset{\text{Fraxin}}{C^{42}H^{23}O^{27}} + HO = \underset{\text{Fraxetin}}{C^{30}H^{12}O^{16}} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$ Rochleder.

Das Fraxetin scheidet sich krystallinisch aus, zuweilen erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Krystallbrei davon.

Das Fraxetin $C^{30}H^{12}O^{16}$ ist dem Aesculetin sehr ähnlich. Bildet farblose, durchsichtige Krystalle, theils nadelförmig, theils dendritisch, farrenkrautartig. Aus kochend gesättigter alkoholischer Lösung krystallisirt es, in verkorkten Gefässen, in rhombischen Tafeln. Es schmeckt sehr schwach zusammenziehend. Kaltes HO löst kaum $^1/_{10000}$, kochendes $^3/_{100}$ Fraxetin; die heisse wässrige Lösung reagirt sauer. Weingeist löst es etwas leichter, auch warmer Aether löst es auf. Bei 120° C. verliert es 4,36 pC. HO; sein Schmelzpunkt liegt höher als der des Fraxin's; beim Erkalten erstarrt es krystallinisch.

Concentr. SO^3 löst es mit lebhaft gelber Farbe, NO^5 färbt es sogleich dunkelviolett, darauf granatroth, die Farbe geht aber bald zu rosa und gelb über.

Alkalien und alkalische Erden färben die Fraxetinlösung gelb bis orange, nach einigem Stehen setzen sich Flocken ab, die nach und

nach eine grünliche Farbe annehmen, zuweilen färbt sich auch die ganze Lösung grün. Eisenchlorid (in geringer Menge) bringt dunkelgrünlichblaue Färbung hervor; metallisches Fe schwärzlich grünlichblaue. Es reducirt die Silbersalze zu metallischem Ag; essigsaures Bleioxyd, so wie essigsaures Kadmiumoxyd fällen es gelb. Salm-Horstmar.

Das Fraxetin scheint zu mehreren anderen Körpern in naher Beziehung zu stehen; Rochleder bildet folgende homologe Reihe:

Aesculetin	$= C^{36}H^{12}O^{16}$
Quercetinsaure . . .	$= C^{34}H^{12}O^{16}$
(Noch unbekanntes Glied	$= C^{32}H^{12}O^{16}$)
Fraxetin . :	$= C^{30}H^{12}O^{16}$
Kapsulacinsäure . . .	$= C^{26}H^{12}O^{16}$.

Letztere Säure ist von Rochleder in den Kapseln der Rosskastanienfrüchte gefunden worden.

Ob das Fraxetin durch Alkalien einer weiteren Spaltung fähig ist, ist noch zu ermitteln.

Thujin $C^{40}H^{22}O^{24}$.

Kawalier: L—K. Jahrb. 1854. 657.

Vorkommen. Von Rochleder und Kawalier in den Zweigspitzen von Thuja occidentalis gefunden.

Darstellung. Die Zweispitzen werden mit Weingeist ausgekocht, der Weingeist von der Abkochung abdestillirt, der Rückstand mit HO vermischt, das sich ausscheidende Harz und Wachs entfernt, die wässrige Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag durch HS zersetzt und die heiss filtrirte Flüssigkeit zuerst unter einem CO^2 strome, zuletzt im Vacuo über SO^3 eingedunstet. Nach einigen Tagen scheidet sich das Thujin in gelben Krystallen aus; durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist wird es rein erhalten.

Eigenschaften. Rein citronengelbe, mikroskopische, vierseitige Tafeln, von adstringirendem Geschmack, löslich in heissem HO und Alkohol. Alkalien färben es gelb, diese Farbe geht an der Luft bald in braunroth über; Eisenchlorid färbt die weingeistige Lösung dunkelgrün, Zinnchlorid gelb, Bleizucker und Bleiessig fällen es gelb.

Spaltung. Beim Erwärmen des Thujins auf dem Wasserbade mit verdünnter SO^3 oder HCl spaltet es sich in Zucker und Thujetin.

$$\underset{\text{Thujin}}{C^{40}H^{22}O^{24}} + 4\,HO = \underset{\text{Zucker}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Thujetin.}}{C^{28}H^{14}O^{16}}$$

Kawalier.

Das Thujetin ist gelb, unlöslich in HO, löslich in Weingeist und Aether. H^3N bringt in der Thujetinlösung schön blaugrüne Färbung

hervor; Kalilauge grüne, an der Luft bald in gelb und rothbraun übergehend. Säuren fällen dann einen rothen Körper. Eisenchlorid macht die weingeistige Lösung tintenartig; nach einiger Zeit setzt sich ein dunkler Niederschlag ab. Bleizucker und Bleiessig fällen es roth.

Mit Barytwasser gekocht geht es unter HOverlust in Thujetinsäure $C^{28}H^{11}O^{13}$ über.

Die Thujetinsäure bildet feine, gelbe Nadeln; fast unlöslich in HO. Sie bildet sich auch beim Kochen des Thujin mit Barytwasser, unter Abscheidung von Zucker und dessen Zersetzungsprodukten.

Datiscin $C^{42}H^{22}O^{24}$ (Stenhouse).

Braconnot: Ann. Ch. Phys. (2) 111. 277.
Stenhouse: L—K. Jahrb. 1856. 675.

Vorkommen. Das Datiscin wurde von Braconnot 1816 in den Blättern von Datisca cannabina (einer im Orient zum Gelbfärben der Seide verwandte Pflanze) gefunden. Stenhouse untersuchte es genauer und zeigte seine Glykosidnatur.

Darstellung. Die Wurzel von Datisca cannabina wird mehremal mit Holzgeist ausgezogen; von den vereinigten Auszügen der Holzgeist abdestillirt und der Rückstand mit seinem halben Volumen heissen Wassers vermischt. Das sich ausscheidende Harz wird von der Flüssigkeit getrennt und letztere der freiwilligen Verdunstung überlassen, wo unreines Datiscin herauskrystallisirt. Von noch anhängendem Harz und Gerbsäure befreit man es durch Auflösen in Alkohol, Vermischen mit HO, wodurch das Harz abgeschieden wird; Entfernen der Gerbsäure aus dem Filtrat durch Leimlösung. Die filtrirte Flüssigkeit liefert nach dem Verdunsten ein reines Datiscin, was durch Umkrystallisiren völlig rein erhalten wird. Stenhouse.

Eigenschaften. Farblose, seidenglänzende Nadeln oder Blättchen, von sehr bitterem Geschmack; neutral. In kaltem HO wenig, in siedendem reichlicher löslich; leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Bei 180° C. schmilzt es und verbrennt bei stärkerem Erhitzen mit Geruch nach gebranntem Zucker. In wässrigen Alkalien und Erdalkalien löst es sich mit intensiv gelber Farbe; Säuren fällen es wieder aus diesen Lösungen. Seine wässrige Lösung gibt mit Bleizucker, Bleiessig und mit Zinnchlorid gelbe, mit Kupfervitriol grünliche, mit Eisenchlorid bräunlichgrüne Niederschläge.

Spaltung. Verdünnte SO^3 und HCl, sowie starke Kalilauge spalten das Datiscin beim Kochen in Datiscetin und Zucker.

$$\underset{\text{Datiscin.}}{C^{42}H^{22}O^{24}} = \underset{\text{Datiscetin.}}{C^{30}H^{10}O^{12}} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Stenhouse.

Das Datiscetin $C^{30}H^{10}O^{12}$ krystallisirt in farblosen Nadeln. Es ist

geschmacklos; sehr schwer löslich in Wasser; löslicher in Alkohol und Aether; noch löslicher in alkalischen Flüssigkeiten und daraus durch Säuren wieder abscheidbar. Es besitzt ein stärkeres Färbungsvermögen als das Datiscin; schmilzt bei höherer Temperatur als letzteres und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Beim vorsichtigen Erhitzen gibt es ein krystallinisches Sublimat; jedoch nicht ohne einiger Zersetzung. Bleizucker fällt es gelb; der Niederschlag ist: 2PbO, $C^{30}H^{8}O^{10}$. NO^{5} löst es mit rother Farbe; beim Abdampfen resultirt Pikrinsäure. Schmelzendes Kali löst es mit tief orangegelber Farbe unter Hgas-Entwicklung; aus der erkalteten Masse scheidet HCl salicylige Säure. Mit KO, $2CrO^{3}$ und verdünnter SO^{3} destillirt, liefert es ebenfalls salicylige Säure. Es scheint sonach mit dem Salicin in Beziehung zu stehen. Stenhouse.

Quercitrin $C^{36}H^{19}O^{21}$ (Rigoud).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 900 u. 906.
Weiss: Pharm. Centralbl. 1842. 903.
Bernträger: Journ. p. Ch. XXXIV. 357.
Rochleder u. Schwarz: Ann. Ch. Ph. LXXXII. 201.
W. Stein: Journ. p. Ch. 1853. 399.
Schunk: K—W. Jahrb. 1859. 527.
Rochleder: ebendas. 522.
R. Wagner: ebendas. 585.
Hlasiwetz: ebendas. 524.

Vorkommen. Das Quercitrin wurde von Chevreul in dem Quercitron (Rinde der nordamerikanischen Färbereiche, Quercus tinctoria) gefunden. Später von Bolley und besonders von Hlasiwetz näher untersucht.

Das Quercitrin findet sich ferner noch in dem Kraute von Ruta graveolens (Weiss, Bornträger), wurde aber darin für eine eigenthümliche Säure (Rutinsäure) gehalten, bis Hlasiwetz deren Identicität mit dem Quercitrin nachwies; sodann in den Kappern und chinesischen Gelbbeeren (Hlasiwetz); den Blättern und Blüthen der Rosskastanien (Rochleder), auch in den Buchweizenblättern (Schunk) und dem Hopfen (R. Wagner) soll Quercitrin enthalten sein.

Darstellung. Das abgesiebte Quercitronpulver wird in einem Extraktionsapparat mit Weingeist von 0,84 spec. Gewicht ausgezogen. Der Auszug mit einer Leimlösung (Hausenblase) von Gerbsäure befreit und von der filtrirten Flüssigkeit der Weingeist abdestillirt, indem von Zeit zu Zeit der abdestillirende Weingeist durch Wasser ersetzt wird. Der Rückstand wird alsdann in flachen Gefässen langsam weiter verdunstet, wobei sich harzige braune Tropfen abscheiden, die entfernt werden. Am Boden des Gefässes scheidet sich später das Quercitrin in gelben Körnern ab. Durch wiederholtes Auflösen derselben in Weingeist und Verdunsten unter Zusatz von Wasser erhält man es rein. Bolley.

Auch beim langsamsten Verdunsten der reinen weingeistigen Quercitrinlösung erhält man keine Krystalle; zu ihrer Bildung ist Wasser nöthig.

Statt der Leimlösung kann man auch Kalk zur Entfernung der Gerbsäure anwenden (Bolley).

Eigenschaften. Dem unbewaffneten Auge erscheint das Quercitrin in gelben, blumenkohlähnlich gruppirten Häufchen, die bei reflektirtem Lichte glänzende Stellen zeigen; das bewaffnete Auge erkennt leicht rhombische Blättchen oder Tafeln. Zerrieben besitzt es die Farbe zwischen schwefel- und chromgelb. Es schmeckt nur äusserst schwach bitter. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, löslich in 425 Th. siedendem; von absolutem Alkohol braucht es 4—5 Theile zur Lösung. Aether greift es nur wenig an. Warme Essigsäure löst es leicht auf, ebenso wässrige Alkalien. Für sich ist das Quercitrin an der Luft unveränderlich, in Lösung (besonders der alkalischen) geht es von gelb zu braunroth über. Es besitzt saure Eigenschaften, sättigt die Basen, daher auch Quercitronsäure genannt.

Eisenoxydsalze färben die wässrige und alkoholische Quercitrinlösung intensiv grün. Silberlösung fällt es braun; der Niederschlag zersetzt sich bald unter Abscheidung von metallischem Silber. Bleizucker fällt es schön gelb.

Spaltung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure spaltet sich das Quercitrin in Quercetin und Zucker.

$$\underset{\text{Quercitrin.}}{C^{36}H^{19}O^{21}} + 5\,HO = \underset{\text{Quercetin.}}{C^{24}H^{9}O^{11}} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{15}O^{15}}$$

Rigoud.

Die Gleichung verlangt 44,7 pC. Zucker; Rigoud fand 43,6—45 pC. Hlasiwetz fand mehremale nur 28 pC. Zucker, er vermuthet daher mehrere Paarungen des Quercetins mit dem Zucker. Rochleder fand sogar einmal 56 pC. Zucker.

Die Formel des Quercitrins ist somit noch nicht sicher festgestellt. Bei 46 pC. Zucker berechnet Hlasiwetz die Formel $C^{70}H^{36}O^{40}$ und bei 28 pC. $C^{58}H^{30}O^{34}$. Letzterer Ausdruck gibt bei der Spaltung: $C^{58}H^{30}O^{34} + HO = C^{46}H^{16}O^{20} + C^{12}H^{15}O^{15}$.

Das Quercetin ist citronengelb, pulvrig-krystallinisch, geschmacklos, unveränderlich an der Luft. In heissem Wasser ist es nur wenig löslich; leicht löst es sich in Alkohol, Essigsäure und Alkalien mit gelber Farbe. Säuren scheiden es aus der alkalischen Lösung wieder ab.

Hlasiwetz vermuthet, dass das Quercetin mit Rhamnetin und Luteolin identisch sei. Mit Aesculetin und Fraxetin ist es wahrscheinlich homolog.

Das Quercetin ist selbst wieder ein gepaarter Körper. Es spaltet sich, wenn es mit Kalilauge eingedunstet und noch so lange erhitzt

wird, bis eine herausgenommene Probe an den Rändern schnell dunkelroth wird und Salzsäure keine Fällung mehr hervorbringt in Quercetinsäure und Phloroglucin.

$$C^{46}H^{18}O^{20} + 2HO = C^{34}H^{12}O^{16} + C^{12}H^{6}O^{6}$$

Quercetin. Quercetinsäure. Phloroglucin.
Hlasiwetz.

Man erhält die Quercetinsäure durch Neutralisiren der erkalteten Masse mit Salzsäure, Eindunsten, Ausziehen mit Alkohol und Fällen mit Bleizucker. Die Quercetinsäure wird gefällt und in der Lösung bleibt das Phloroglucin. Durch Zersetzung des Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff und Eindunsten erhält man die Säure krystallinisch.

Die Quercetinsäure ist eine schwache Säure; krystallisirt in feinen Nadeln und besitzt wenig herben Geschmack. In heissem Wasser, Aether und Alkohol ist sie leicht löslich. Sie ist sublimirbar. Von Alkalien wird sie gelb gefärbt, selbst noch in sehr verdünnter Lösung; die gelbe Färbung geht an der Luft in karminroth über, Wasser fällt dann daraus rothe Flocken, die sich in Alkali purpurn lösen. Eisenoxydsalze bringen in der wässrigen Lösung eine intensiv blauschwarze Färbung hervor. Hlasiwetz.

Colocynthin $C^{56}H^{42}O^{23}$ (Walz).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 804.
W. Bastick: L—K. Jahrb. 1850. 550.
Walz: N. Jahrb. Pharm. Jan. 1858. 16; Apr. 1858. 225.

Vorkommen. Das Colocynthin ist der Bitterstoff der Koloquinten und ist schon vielfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Vouquelin scheint zuerst ein reines Colocynthin in ölartigen Tröpfchen erhalten zu haben. Die neuesten Arbeiten über diesen Gegenstand sind von Walz, welcher es genauer untersuchte.

Darstellung. Die Koloquinten werden mit Weingeist von 0,84 spec. Gew. ausgezogen; vom Auszug der Weingeist abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade zur Trockne gebracht. Dieser wird nun so lange mit kaltem HO behandelt, als letzteres noch etwas aufnimmt. Die wässrige Lösung wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch HS von Blei befreit und mit Gerbsäure gefällt. Der harzig zusammenziehende Niederschlag wird wiederholt mit kaltem HO abgewaschen, sodann in Alkohol gelöst, die Gerbsäure mittelst Bleiessig entfernt, das Filtrat mit Thierkohle digerirt und die von der Kohle abfiltrirte goldgelbe Flüssigkeit der langsamen Verdunstung überlassen. Das zurückbleibende rohe goldgelbe Colocynthin wird so lange mit absolutem Aether behandelt, als letzteres noch etwas davon aufnimmt; zurück bleibt reines Colocynthin. Walz.

Eigenschaften. Amorphe, lichtschwefelgelbe, sehr leicht zerreibliche Masse; ein weiss-gelbliches Pulver gebend. Vollkommen luftbeständig; stark bitter schmeckend. Wasser löst es mit lichtgoldgelber Farbe (1 Th. Colocynthin bedarf 8 Th. kaltes und 6 Th. siedendes HO zur Lösung). Lässt man die heisse wässerige Lösung erkalten, so trübt sie sich und scheidet nach und nach das Colocynthin in Oeltröpfchen ab. Auch beim Verdunsten der kalt bereiteten wässrigen Lösung tritt dieselbe Erscheinung ein. Weingeist löst es sehr leicht, schwerer absoluter Alkohol; HO trübt die weingeistige Lösung. In absolutem Aether ist es unlöslich, wasserhaltiger verursacht Zusammenballen. Concentrirte SO^3 löst es mit hochrother Farbe auf; NO^5, HCl, sowie Alkalien wirken in der Kälte nicht merklich darauf ein. Schwermetalloxyde fällen es nicht. Gerbsäure bringt augenblicklich einen starken weissen Niederschlag hervor, der sich später harzartig zusammenballt. Walz.

Spaltung. Beim Kochen mit verdünnter SO^3 oder HCl soll sich das Colocynthin in Colocynthein und Zucker spalten.

$$C^{56}H^{42}O^{23} = C^{44}H^{32}O^{13} + C^{12}H^{10}O^{10}$$

Colocynthin. Colocynthein. Zucker. Walz.

Das Colocynthein ist harzartig; unlöslich in absolutem Aether. Bei der Spaltung scheidet es sich zuerst in weissen Flocken ab, die später gelb werden, während die Flüssigkeit schön grün erscheint und die kalische CuOlösung zu Cu^2O reducirt. Walz.

Der Geschmack und die Gährungsfähigkeit des Zuckers ist noch nicht beobachtet worden.

Neben dem Colocynthin fand Walz noch in den Koloquinten einen krystallisirbaren Körper, welchen er Colocynthidin nennt. Dieses ist löslich in Aether, unlöslich in absolutem Alkohol (?).

Prophetin $C^{46}H^{36}O^{14}$ (Walz).

So wurde der von Winkler aus Cucumis Prophetarum L. abgeschiedene und von Walz analysirte Bitterstoff genannt (K—W. Jahrb. 1859. 566).

Darstellung. Die halbreifen Früchte werden zerstossen und ausgepresst. Der Saft wird erhitzt, das Koagulum durch Filtration getrennt und die bräunliche klare Flüssigkeit zum Syrup eingedunstet. Letzteren vermischt man mit der vierfachen Menge 80grädigen Weingeist, lässt die weingeistige Lösung verdunsten und behandelt den Rückstand wiederholt mit reinem Aether, so lange letzteres noch etwas aufnimmt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt das Prophetin zurück.

Eigenschaften. Weisse harzige Masse, beim Zerreiben ein gelblichweisses Pulver gebend. Nur in geringer Menge in kaltem Wasser löslich, reichlicher in heissem; beträchtlich in Aether und fast in jedem Ver-

hältniss in Alkohol löslich. Sämmtliche Lösungen schmecken intensiv und unangenehm bitter. Die wässrige Lösung wird durch Gerbsäure rein weiss gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunrother Farbe auf.

Beim Kochen der wässrigen Prophetinlösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure trübt sich dieselbe unter Abscheidung eines Harzes (Propheretin); in der Lösung befindet sich Zucker. Walz.

Das Prophetin ist sonach ein dem Colocynthin nahe verwandter Körper, nur durch seine Löslichkeit in Aether unterscheidet es sich von letzterem.

Indican $C^{52}H^{31}NO^{34}$ (Schunck).

Schunck: Journ. p. Ch. Decbr. 1855, daraus L—K. Jahrb. 1855. 660; K—W. Jahrb. 1858. 464.

Vorkommen. Dieses für die Indigobildung so interessante Glykosid wurde von Schunck aus dem Waid (Isatis tinctoria) erhalten. Wahrscheinlich kommt es in allen indigoliefernden Pflanzen vor. Schunck sieht das Indican als das eigentliche Chromogen des Indigo's an. Wenn auch diese Angabe erst noch der weiteren Bestätigung bedarf, so haben doch die Schunck'schen Forschungen über den Waid uns sehr wichtige Aufklärungen gegeben.

Darstellung. Die Waidblätter werden mit kaltem Alkohol ausgezogen, der dunkelgrüne Auszug, nach Zusatz von etwas HO, bei gewöhnlicher Temperatur, in einem Apparate, in welchem ein Luftstrom rasch über die Flüssigkeit streicht, eingedunstet. Nach einigen Stunden trennt man die hellbraun gewordene Flüssigkeit von ausgeschiedenem grünen Farbstoff (Chlorophyll), schüttelt sie mit frisch gefälltem CuO (wobei sie sich grün färbt), entfernt aus dem Filtrat das Kupfer durch HS, dampft die hellgelbe Flüssigkeit im ursprünglichen Apparate, bei gewöhnlicher Temperatur weiter ein und behandelt den rückständigen braunen Syrup mit kaltem Alkohol, wobei eine zähe Masse (Zersetzungsprodukte) zurückbleibt. Die alkoholische Lösung mischt man mit dem zweifachen Volum Aether, wodurch eine braune Substanz nebst Zucker abgeschieden werden. Die alkoholisch-ätherische Lösung liefert beim freiwilligen, raschen Verdunsten (im oben erwähnten Apparate) das Indican. Schunck.

Eigenschaften. Im Vacuo über SO^3 getrocknet stellt es eine gelbe durchsichtige Masse dar (auf dem HObade getrocknet wird es zersetzt). Schmeckt schwach bitter und ekelhaft. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung von Dämpfen, die sich zu braunem Oel verdichten, in welchem Kryställchen anschiessen.

Alkalien, Kalk- und Barytwasser färben seine wässrige Lösung gelb (unter Bildung von Indicanin, einem Körper, der bei Einwirkung von Säuren kein Indigblau oder Indigroth mehr liefert; daneben erzeugt sich

noch eine braune Gallerte, Oxindicanin: ein in Aether und Alkohol unlöslicher Körper). Mit Aetzkali gekocht entwickelt das Indican H^3N. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag; die wässrige erst auf Zusatz von H^3N.

Spaltung. Die merkwürdigsten Veränderungen erleidet das Indican durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren (selbst auch durch $\overline{O}$, $\overline{A}$ u. $\overline{T}$).

Kocht man eine verdünnte Indicanlösung mit verdünnter SO^3 oder HCl, so opalisirt die Lösung, bei fortgesetztem Kochen wird sie purpurfarbig und setzt später purpurfarbene Flocken ab (ein Gemenge von Indigblau mit Indigroth). In der Auflösung bleibt ein eigenthümlicher Süssstoff (Indigsüss, Indiglucin). Bei Einwirkung von kalten verdünnten Säuren entsteht nur Indigblau und Indiglucin. Letztere Spaltung erklärt Schunck durch folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Indican}}{C^{52}H^{31}NO^{34}} + 4\ HO = \underset{\text{Indigblau}}{C^{16}H^5NO^2} + \underset{\text{Indiglucin.}}{3C^{12}H^{10}O^{12}}$$

Die anderen Veränderungen, welche das Indican durch Einwirkung von Säuren und Alkalien noch erleidet, drückt Schunck durch folgende Gleichungen aus:

1) $\underset{\text{Indican}}{C^{52}H^{31}NO^{34}} + 4\ HO = \underset{\text{Indiglucin}}{2\ C^{12}H^{10}O^{12}} + \underset{\text{Indihumin}}{C^{20}H^9NO^6} + \underset{\text{Propionsäure}}{C^6H^6O^4} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{2\ CO^2}$

2) $C^{52}H^{31}NO^{34} + 3\ HO = 2\ C^{12}H^{10}O^{12} + \underset{\text{Indifuscon}}{C^{22}H^{10}NO^5} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C^4H^4O^4} + 2\ CO^2$

3) $C^{52}H^{31}NO^{34} + 5\ HO = 2\ C^{12}H^{10}O^{12} + \underset{\alpha\ \text{Indifulvin}}{C^{22}H^{10}NO^3} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{3\ C^2H^2O^4}$

4) $2\ C^{52}H^{31}NO^{34} + 7\ HO = 4\ C^{12}H^{10}O^{12} + \underset{\beta\ \text{Indifulvin}}{C^{44}H^{19}N^2O^3} + 5C^2H^2O^4 + 2\ CO^2$

5) $C^{52}H^{31}NO^{34} = C^{12}H^{10}O^{12} + \underset{\text{Indiretin}}{C^{36}H^{17}NO^{10}} + 4\ CO^2 + 4\ HO$

6) $\underset{\text{Indigblau}}{C^{16}H^5NO^2} + 10\ HO = \underset{\text{Leucin}}{C^{12}H^{13}NO^4} + C^2H^2O^4 + 2\ CO^2.$

Vergl. hierüber: K—W. Jahrb. 1858. S. 464—472.

Das Indican ist sonach ein wahrer Mutterkörper und sollte derselbe aus Proteinkörpern entstehen, so begreift sich nicht nur das Vorhandensein von Leucin unter seinen Umsetzungsprodukten, sondern auch die Thatsache, dass sich, freilich in seltenen Fällen, auch im menschlichen Körper Indigblau (oder sein Chromogen) erzeugen kann (Schlossberger).

Wir müssen hier noch eine Reihe von Glykosiden anreihen, die mit den Chromopikroglykosiden auf das engste verwandt sind, nur geht ihnen durchgängig ein bitterer Geschmack ab. Wir wollen sie daher (zum Anhang zu der vorigen Gruppe) als Chromoglykoside bezeichnen.

Phillyrin $C^{54}H^{34}O^{22} + 3\ HO$ (Bertagnini).

Carbonieri: Berzel. Jahrb. XVII. 306.
Bertagnini: L—K. Jahrb. 1854. 629.

Vorkommen. Ein Ungenannter (Buchner's Repert. Z. R. VIII. 323) fand das Phillyrin in der Rinde der Steinlinde (Phillyria media). Carbonieri empfahl es 1825 gegen intermittirende Fieber als Surrogat für schwefelsaures Chinin. Später wurde es von Bertagnini näher untersucht.

Darstellung. Die wässrige Abkochung der Phillyriarinde wird mit Bleioxyd oder Kalk behandelt, beim Eindunsten der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt das Phillyrin heraus (Bertagnini).

Nach dem ungenannten Entdecker des Phillyrins enthält die Steinlindenrinde 3 pC. davon.

Eigenschaften. Das Phillyrin ist ein dem Salicin sehr ähnliches Glykosid. Es bildet farblose, silberglänzende Krystallblättchen; geruchlos, fast geschmacklos. Schon bei 50—60° C. verliert es sein Krystallwasser (3 Atome). Wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Seine Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt. Alkalien wirken nicht auf das Phillyrin ein. Unter den Produkten der Einwirkung von NO^5 findet sich Oxalsäure und eine gelbe blättrig krystallinische Substanz.

Spaltung. Beim Erwärmen des Phillyrins mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure spaltet es sich leicht in Phillygenin und Zucker.

$$\underset{\text{Phillyrin}}{C^{54}H^{34}O^{22}} + 2\ HO = \underset{\text{Phillygenin}}{C^{42}H^{24}O^{12}} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Bertagnini.

Emulsin bewirkt diese Spaltung nicht. Das Phillygenin scheint aber auch gebildet zu werden, wenn man das Phillyrin der Milchsäuregährung unterwirft (Bertagnini).

Das Phillygenin $C^{42}H^{24}O^{12}$ ist dem Saligenin polymer ($C^{42}H^{24}O^{12} = 3\ C^{14}H^{8}O^{4}$). Es bildet weisse glänzende Krystalle. Unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Conc. SO^3 färbt es roth.

Bei Einwirkung von Chlor und Brom auf das Phillyrin bilden sich chlor- und bromhaltige Derivate desselben, die krystallisirbar sind. Das Bromphillyrin spaltet sich in Zucker und Bromphillygenin, welches in glänzenden Nadeln krystallisirt (Bertagnini).

Ononin $C^{62}H^{34}O^{27}$ (Hlasiwetz).

Reinsch: Berzel. Jahrb. XXXIII. 506.
Hlasiwetz: Ch. ph. Centralbl. Juli 1855.

Vorkommen. Dieses durch seine Doppelpaarung interessante Gly-

kosid wurde von Reinsch in der Hauhechelwurzel (Ononis spinosa) gefunden. Hlasiwetz ermittelte die chemische Constitution des Ononins.

Darstellung. Die wässrige Abkochung der Hauhechelwurzel wird mit neutralen essigsaurem Bleioxyd gefällt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Mit dem Schwefelblei fällt das Ononin nieder und wird nach dem Auswaschen und Trocknen desselben mittelst heissem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung liefert beim Eindunsten das Ononin in gelben Krümeln; durch Entfärben mit Thierkohle und Umkrystallisiren wird es gereinigt. Hlasiwetz.

Eigenschaften. Farblose, mikroskopische Prismen, geruch- und geschmacklos; unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und siedenden Alkohol. In Aether ist es fast unlöslich.

Es ist schmelzbar und zersetzt sich in stärkerer Hitze. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothgelber Farbe, nachher kirschrother, auf Zusatz von Braunstein karminroth werdend. Heisse Salpetersäure löst es gelb. Von Bleiessig wird es weiss gefällt; andere Metallsalze präcipitiren es nicht.

Spaltungen.

1) Kocht man das Ononin mit Barytwasser, so zerfällt es in Onospin und Ameisensäure.

$$C^{62}H^{34}O^{27} + BaO, HO = C^{60}H^{34}O^{25} + BaO, C^2HO^3$$

Ononin — Onospin — ameisensaur. Baryt.

Hlasiwetz.

Das Onospin $C^{60}H^{34}O^{25}$ bildet farblose, büschelförmige Krystalle von mikroskopischer Kleinheit. Löslich in Wasser und Weingeist; unlöslich in Aether. Bei 162° C. schmilzt es und lässt sich theilweise verflüchtigen. Vor dem Schmelzen ist es geschmacklos, nach dem Schmelzen von bitterlich adstringirendem Geschmack.

Das Onospin ist ebenfalls wieder ein gepaarter Körper; mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht spaltet es sich in Ononetin und Zucker.

$$C^{60}H^{34}O^{25} = C^{48}H^{22}O^{13} + C^{12}H^{12}O^{12}$$

Onospin — Ononetin — Zucker.

Hlasiwetz.

Das Ononetin $C^{48}H^{22}O^{13}$ bildet farblose Prismen. Es ist schwer löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Weingeist und alkalischen Flüssigkeiten. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft schön dunkelgrün; Salzsäure fällt aus dieser grünen Flüssigkeit eine dunkelrothe harzige Substanz. Bei 120° C. schmilzt das Ononetin; es ist nicht sublimirbar. Konc. Schwefelsäure und MnO^2 färben es schön roth; Eisenchlorid kirschroth (diese beiden Farbenerscheinungen giebt auch das Onospin). Durch Bleiessig wird das Ononetin gefällt (Hlasiwetz).

2) Lässt man auf das Ononin verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure in der Wärme einwirken, so zerfällt es neben Zucker in einen neuen Körper (Formononetin), welche durch Spaltung in Ameisensäure und das schon erwähnte Ononetin zerfällt.

$$C^{62}H^{34}O^{27} = C^{50}H^{20}O^{13} + C^{12}H^{12}O^{12} + 2\ HO$$

Ononin Formononetin Zucker.

Hlasiwetz.

Das Formononetin[1]) $C^{50}H^{20}O^{13}$ scheidet sich als blassviolette krystallinische Substanz aus. Durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol oder durch Lösen in Ammoniak und theilweisen Ausfällen mit Salzsäure wird es gereinigt.

Es bildet kleine Krystalle; in Wasser und Aether fast unlöslich; löslich in siedendem Weingeist. Es ist geschmacklos. Konc. Schwefelsäure und MnO^2 färben es violett. Metallsalze fällen es nicht. Mit Barytwasser gekocht zerfällt es in Ononetin und Ameisensäure.

$$C^{50}H^{20}O^{13} + BaO + 4\ HO = C^{48}H^{22}O^{13} + BaO,\ C^2H^2O^4$$

Formononetin Ononetin Ameisensaur. Baryt.

Hlasiwetz.

Syringin $C^{38}H^{28}O^{20} + 2\ HO$.

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 810.
Günckel: Archiv Ph (2) XCI. 289.
Kromayer: ebendas. Jan. 1861.

Vorkommen. Nach den Angaben von Bernays und Meillet findet sich das Syringin in der Rinde, den Schösslingen, den Blättern und halbreifen Früchten der Syringa vulgaris. Im Bezug über die Eigenschaften des Syringins (Lilacin Meillet) weichen die beiden Chemiker sehr von einander ab. Nach meinen Versuchen ist das Syringin nur in der Rinde des Flieders enthalten, bloss in den Knospen tritt es noch spurweise auf, fehlt aber gänzlich in den Blättern und halbreifen Früchten. Am reichlichsten ist es im Frühjahr in der Rinde enthalten (im März gesammelte Rinde enthielt 0,7 pC., Ende April gesammelte hingegen nur 0,2 pC. Syringin). Das Syringin wird begleitet von einem bittern amorphen Körper (Syringopikrin), letzterer findet sich auch in den Knospen, Blättern und halbreifen Früchten und wie es scheint in reichlicherer Menge als in der Rinde. Sowohl die Blätter (wie schon H. Ludwig fand) als auch die Knospen und halbreifen Früchte enthalten Mannit, letzterer fehlt aber gänzlich in der im Frühjahr gesammelten Rinde. Es scheint somit das Auftreten des Mannits mit dem Verschwinden des Syringins in einem innigen Zusammenhange zu stehen. Das Syringin er-

---

1) Sein Name deutet an, dass es unter Aufnahme von HO in Ameisensäure und Ononetin zerfällt.

leidet muthmasslich durch den Vegetationsprozess eine Spaltung, wodurch einestheils das darin enthaltene Kohlenhydrat reduzirt wird und eben Mannit entsteht, anderntheils das Syringenin eine Oxydation erleidet, welche vielleicht mit der Syringopikrinbildung im Zusammenhange steht.

Das Syringin ist ein dem Phloridzin und Phillyrin ähnliches Glykosid.

Darstellung. Die im Frühjahr gesammelte Syringarinde wird zweimal mit heissem Wasser ausgezogen, die vereinigten Auszüge mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei gereinigt und zum Syrup eingedunstet. Nach eintägigem Stehen ist letzteres zu einem Krystallbrei von Syringin erstarrt. Man rührt letzteren mit etwas kaltem Wasser an, bringt das Gemisch auf ein Filter und lässt das Flüssige abtröpfeln. Die rückbleibende Krystallmasse presst man zwischen Fliesspapier gut aus, rührt den Presskuchen nochmals mit wenig kaltem Wasser und presst zwischen Papier. Das so gewonnene Syringin erscheint fast farblos. Zur völligen Reinigung löst man es in heissem Wasser, behandelt die Lösung mit Thierkohle und filtrirt heiss. Beim Erkalten des farblosen Filtrats krystallisirt schon der grösste Theil des Syringins (wenn nicht zuviel Wasser zur Lösung genommen wurde) in blendend weissen, sternförmig gruppirten, langen Nadeln heraus. Die Mutterlauge liefert beim Verdunsten noch mehr Krystalle.

Um aus der Flüssigkeit, welche durch Anrühren des oben erwähnten Krystallbrei's mit Wasser erhalten wurde, die letzten Reste von Syringin zu gewinnen, dampft man dieselbe ein und schüttelt den Rückstand mit starkem kalten Alkohol. Das Syringin löst sich, während der grösste Theil des vorhandenen Zuckers und andere Stoffe zurückbleiben. Durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man das Syringin und reinigt es, wie angegeben.

Eigenschaften. Aus wässriger Lösung krystallisirt das Syringin in langen, farblosen, durchsichtigen Nadeln (oft über $^1/_2$ Zoll lang), die entweder je nach der Concentration der Lösung in einander verworren oder sternförmig gruppirt sind. Es ist geschmacklos, völlig neutral und stickstofffrei. Bei 115° C. verliert es 4,5 pC. Wasser, dabei werden die Krystalle undurchsichtig; erst bei 212° C. schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchsichtigen harten Masse erstarrt, welche zerrieben ein blendend weisses Pulver liefert. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt zersetzt es sich und entwickelt dabei Caramelgeruch; es verbrennt vollständig. In kaltem Wasser ist es etwas schwer, aber leicht in heissem löslich, sowie in Alkohol; unlöslich in Aether. Die gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer nadelförmigen Krystallmasse.

Die charakteristischte Reaktion gibt es mit Schwefelsäure. Bringt man nämlich zu einer wässrigen oder alkoholischen Syringinlösung ein gleiches Volumen konc. Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Lösung prachtvoll dunkelblau; bei grösserem Zusatz von Schwefelsäure geht

die blaue Farbe in herrliches violett über. Lässt man die blaue Flüssigkeit längere Zeit stehen, so scheiden sich nach und nach blaue Flocken aus, verdünnt man dieselbe hingegen mit Wasser, so erhält man einen reichlichen Niederschlag graublauer Flocken. Letztere lösen sich mit schön kirschrother Farbe in Alkohol, ebenso auch in Ammoniak, beim Stehen der ammoniakalischen Lösung an der Luft nimmt der Farbenton zu.

Concentrirte Salzsäure löst das Syringin beim vorsichtigen Erwärmen farblos auf, erhitzt man die Lösung hingegen zum Sieden, so trübt sich dieselbe und es scheiden sich später blaue Flocken ab, während die Flüssigkeit eine schön hellviolettrothe Farbe annimmt.

Concentrirte Salpetersäure löst das Syringin augenblicklich mit tief blutrother Farbe auf.

Es reducirt für sich nicht die kalische Kupferoxydlösung, ebenso wenig auch salpetersaures Silberoxyd. Alkalien lösen es unverändert, Schwermetallsalze fällen es nicht.

Spaltung. Erwärmt man die wässrige Syringinlösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf dem Wasserbade, so trübt sich die farblose Flüssigkeit zu einer graulichen Milch, nach einiger Zeit geht letztere zu graulichen zähen Flocken zusammen, welche sich beim Umrühren zu einem Klumpen von Syringenin vereinigen und in der Flüssigkeit befindet sich gährungsfähiger Zucker. Folgende Gleichung erklärt die Spaltung:

$$\underset{\text{Syringinhydrat}}{(C^{38}H^{28}O^{20} + 2\,HO)} + 2\,HO = \underset{\text{Syringeninhydrat}}{(C^{26}H^{18}O^{10} + 2\,HO)} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Die Gleichung verlangt 62,67 pC. Syringenin und 38,01 pC. Zucker, gefunden wurden 61,77 pC. Syringenin und 38,45 pC. Zucker.

Das Syringenin $C^{26}H^{18}O^{10} + 2\,HO$ stellt, wie es sich bei der Spaltung des Syringins ausscheidet, eine harte, spröde, schwach graublaue Masse dar, die durch zu langes Einwirken der verdünnten Säuren sich leicht dunkler färbt. Uebergiesst man dasselbe mit Wasser, um es von anhängender Säure zu befreien, so nimmt es plötzlich eine hellrosa Farbe an.

Es lässt sich leicht zu einem körnigen Pulver zerdrücken, unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt dasselbe lauter runde Körnchen. Es ist luftbeständig, geschmacklos, neutral; bei 100° C. verliert es 7,05 pC. Wasser; zwischen 170 und 180° C. schmilzt es zu einer braunen zähen Masse, stärker erhitzt zersetzt es sich und verbrennt mit leuchtender Flamme. In Wasser und Aether ist es unlöslich, Alkohol löst es leicht mit hellkirschrother Farbe auf. Ueberlässt man die alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich das Syringenin als hellzimmtfarbenes, aus zierlichen, durchsichtigen Kügelchen bestehendes Pulver aus.

Aus der alkoholischen Lösung wird das Syringenin durch Wasser in

hellrosaen Flocken gefällt. Gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verhält es sich wie das Syringin.

Concentrirte Salzsäure färbt seine alkalische Lösung sofort schön dunkelblau, beim Erhitzen geht dieselbe in violett über. Kali und Ammoniak lösen das Syringenin mit gelblicher Farbe leicht auf, Säuren fällen es daraus wieder in hellrosaen Flocken. Es reducirt die ammoniakalische salpetersaure Silberoxydlösung beim Kochen, Eisenchlorid verändert es nicht. Alkoholische basisch essigsaure Bleioxydlösung fällt es schmutzig weiss, gallertartig.

Durch Chlorwasser erleitet das Syringin ebenfalls eine Spaltung, dabei wird aber das Syringenin zu einem höchst bitter und kratzend schmeckenden Körper oxydirt.

Letzterer stellt eine bräunliche harzartige Masse von saurer Reaktion dar, löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser. Mit Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung schön dunkelblau; Ammoniak ändert die blaue Farbe in violett um. Reducirt die salpetersaure Silberoxydlösung und wird durch Bleiessig gelblich gefällt.

Dieses Oxydationsprodukt reiht sich sonach den Rochlederschen Gerbsäuren an und es dürfte diess für die Entstehung der letzteren aus den Bitterstoffen nicht uninteressant sein.

Syringopikrin.

So wurde der bitterschmeckende Körper genannt, welcher fast in allen Theilen der Syringa vorzukommen scheint.

Das Syringopikrin bleibt bei der Syringin-Darstellung in der Mutterlauge. Thierkohle nimmt es daraus vollständig auf; nach dem sorgfältigen Auswaschen derselben mit warmem Wasser kocht man mit Alkohol aus. Das Syringopikrin geht in die alkoholische Lösung und bleibt beim Verdunsten derselben noch gemengt mit einem scharf und kratzend schmeckenden Körper nebst Farbstoff als bräunlicher Syrup zurück. Man löst letzteren in Alkohol, kocht die Lösung einigemal mit Thierkohle auf und dunstet das farblose Filtrat ein. Den Rückstand behandelt man mit Aether, so lange letzterer noch etwas aufnimmt, es wird dadurch der schon erwähnte kratzend schmeckende Körper entfernt, zurück bleibt reines Syringopikrin.

Eigenschaften. Amorphe, gelblichweisse, durchsichtige Masse, nach dem völligen Trocknen über SO^3 lässt es sich zu einem weissen, luftbeständigen Pulver zerreiben. Es schmeckt rein bitter, auf feuchtes Lakmuspapier gebracht reagirt es schwach sauer. Schon unter 100° C. schmilzt es zu einem schwach gelblich gefärbten Liquidum, beim Erkalten erstarrt es zu einer harten, spröden Masse. Stärker erhitzt zersetzt es sich und verbrennt vollständig. Wasser und Alkohol lösen es leicht auf, in Aether ist es unlöslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Syringopikrin anfangs mit grünlicher Farbe, dieselbe geht aber bald in braun über; concentrirte Salpetersäure zerstört es. Alkalien verändern es nicht wesentlich. Es reducirt die ammoniakalische Silbersalpeterlösung; färbt die blaue kalische Kupferoxydlösung beim Kochen gelbgrün, ohne Abscheidung von Kupferoxydul, wird es jedoch vorher mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so reducirt es das CuO zu gelbrothen Cu^2O. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich, unter Abscheidung von braunen Harz, ein eigenthümlicher aromatischer Geruch. Eisenchlorid verändert das Syringopikrin nicht; Bleiessig bringt keine Fällung hervor; Gerbsäure hingegen fällt es rein weiss.

Das Syringopikrin scheint sonach ein dem Menyanthin nahe verwandter Körper zu sein. In welcher Beziehung es zu dem Syringenin steht muss erst noch ermittelt werden.

Ligustrin.

So nennt Polex (Archiv Pharm. (2) XVII. 75) den Bitterstoff der Rainweide (Ligustrum vulgare).

Er erhielt denselben als hygroskopische, gelbbraune Masse, die sich mit concentrirter Schwefelsäure schön blau färbte und durch Einwirkung von verdünnten Säuren im veränderten Zustande (als röthliche Masse) abschied. Nach meinen Versuchen (Archiv Pharm. Jan. 1861) zeigt die Rainweide ein der Syringa ganz analoges Verhalten. Die im Frühjahr gesammelte Rinde enthält ein dem Syringin ähnliches (wenn nicht dasselbe) Glykosid, nur ist bis jetzt dessen Reindarstellung noch nicht gelungen; ferner einen dem Syringopikrin entsprechenden bitteren Körper (Ligustropikrin) und keinen Mannit. In den entwickelten Theilen der Rainweide (Blättern) fehlt das Glykosid, wohl aber enthalten dieselben Ligustropikrin, und reichlich Mannit. Sowohl die Rinde als auch die Blätter enthalten noch einen in Aether löslichen sublimirbaren dem Cumarin ähnlichen Körper (Ligustron).

Zieht man die Rainweidenrinde mit heissem Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleiessig, entfernt aus dem Filtrat das Blei durch HS und dunstet ein, so erhält man einen bitteren Syrup, welcher an die Kohle den bitterschmeckenden Körper (Ligustropikrin) abgibt und Aether entzieht demselben das Ligustron. Der so behandelte Syrup schmeckt jetzt nur noch süss; concentrirte Schwefelsäure bringt mit demselben eine ebenso schön dunkelblaue Farbe als wie mit dem Syringin hervor. Erwärmt man den Syrup mit verdünnter Schwefelsäure, so trübt er sich; es scheiden sich Flocken aus, die zu einem bräunlichen Klumpen zusammenballen.

Letzteres Spaltungsprodukt (als solches muss es angesehen werden) ist geschmacklos, neutral; löst sich in Alkohol mit schön kirschrother Farbe auf; beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich in rothen,

durchscheinenden Körnchen ab. Bei 100° C. verliert es 6,4 pC. Wasser. Sein weiteres Verhalten ist ganz das des Syringenins.

Das Ligustropikrin steht in seinen Eigenschaften dem Syringopikrin sehr nahe. Man erhält es auch auf ganz dieselbe Weise.

Das Ligustron bildet nadelförmige Krystallgruppen, die strahlig von einem Punkte ausgehen. Es krystallisirt erst dann, wenn die Lösung dick syrupartig ist. Es ist neutral; einige Grad über 100 C. schmilzt es zu einem gelblichen Oele; letzteres erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Zwischen 260 und 280° C. destillirt es in gelben Oeltropfen, die beim Erkalten krystallinisch erstarren. Dabei entwickelt sich ein angenehmer aromatischer Geruch, an Steinklee erinnernd. Es schmeckt bitter, erwärmend. In Wasser, Alkohol und Aether löst es sich leicht. Es reducirt die ammoniakalische Silbersalpeterlösung. Alkalien verändern es nicht. Concentrirte Schwefelsäure färbt es gelblich; Salpetersäure löst es mit gelber Farbe.

Ruberythrin oder Ruberythrinsäure
$C^{72}H^{40}O^{40}$ (Rochleder).

Rochleder: L—K. Jahrb. 1851. 543.

Vorkommen. Das Ruberythrin wurde von Rochleder in der Wurzel der Krapppflanze oder Färberröthe (Rubia tinctorum, R. cordifolia, R. peregrina, R. mungista) gefunden. Diese Wurzel liefert wichtige Materialien zum Färben der Wolle und Baumwolle in rothen, violetten, braunen und schwarzen Farben. Die frische Krappwurzel enthält noch wenig von diesen rothen Farbstoffen; dieselben entstehen erst als Spaltungsprodukte des Rochlederschen Ruberythrins. Im orientalischen Krapp fand Rochleder, neben dem Ruberythrin: Alizarin, Purpurin, Rubichlorsäure, $\overline{C}it$, Pektinsubstanzen, Krümelzucker, Fett und Aschenbestandtheile.

Darstellung. Der heiss bereitete Auszug des Krapp's wird mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag enthält alles Alizarin und Purpurin der Krappabkochung; das Filtrat wird mit Bleiessig gefällt (nicht im Ueberschuss). Der Niederschlag enthält das Ruberythrin, gemengt mit Rubichlorsäure. Nach dem Auswaschen wird derselbe mit HS zersetzt; das PbS enthält das Ruberythrin, woraus es mittelst heissen Alkohols ausgezogen wird. Nach dem Eindunsten der alkoholischen Lösung im HObade, Zusatz von HO und Barytwasser, erhält man einen dunkel kirschrothen Niederschlag von Ruberythrin-Baryt. Dieser wird in verdünnter $\overline{A}$ gelöst, die gelbe Lösung beinahe mit H^3N gesättigt und mit Bleiessig gefällt. Der zinnoberrothe Niederschlag wird mit weingeisthaltigem HO ausgewaschen, in Alkohol vertheilt und mit HS zersetzt. Aus der heiss filtrirten goldgelben Lösung krystallisirt das Ruberythrin. Durch Umkrystallisiren aus wässeriger Lösung wird es gereinigt. Rochleder.

Aus 25 Pfund levantischen Krapp erhielt Rochleder 1 Gramm Ruberythrin.

Eigenschaften. Seidenglänzende, gelbe Prismen; schwierig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem HO, Alkohol und Aether,

Barytwasser und Bleiessig fällen es schön roth; mit Alaunlösung und Zusatz von wenig H^3N gibt es einen schönen hochrothen Lack.

Spaltung. Wässrige ätzende Alkalien lösen das Ruberythrin mit blutrother Farbe auf. Beim Kochen mit überschüssigem Kali verändert es sich plötzlich zu einer purpurfarbenen Flüssigkeit, Säuren scheiden daraus gelbe Flocken des Krapppigments (Alizarin), in der Lösung befindet sich Zucker. Dieselbe Spaltung erleidet das Ruberythrin auch beim Kochen mit verdünnter SO^3 oder HCl. Folgende Gleichung erklärt die Spaltung:

$$C^{72}H^{40}O^{40} + 2\,HO = C^{60}H^{30}O^{30} + C^{12}H^{12}O^{12}$$

Ruberythrin Rochleder. — Alizarin — Zucker.

Das Alizarin $C^{60}H^{30}O^{30}$ krystallisirt in Musivgold ähnlichen Schüppchen, ist sublimirbar, löst sich in Alkalien mit tief purpurrother Farbe auf, in reflektirtem Lichte blau erscheinend. Das weitere hierüber, so wie über die anderen Krappfarbstoffe vergl. Schlossberger organ. Ch. 5. Aufl. 862.

Nach Schunck findet sich in der Krappwurzel noch ein anderer Bitterstoff, das Rubian, welches jedoch nach Rochleder unreines Ruberythrin sein soll. Das Rubian ist amorph und von intensiv bitterem Geschmack.

Xanthorhamnin $C^{46}H^{28}O^{28} + 10\,HO$ (Gellatly).

Kane: Berzel. Jahrb. XXIV. 505.
Gellatly: K—W. Jahrb. 1858. 474.

Kane fand in den Gelbbeeren (von Rhamnus tinctoria) zwei Farbstoffe; in den unreifen Beeren das gelbe Chrysorhamnin und in den reifen das Xanthorhamnin. Der erstere, krystallisirbare in Aether lösliche, ging beim Kochen seiner wässrigen Lösung in das, in Aether unlösliche, amorphe Xanthorhamnin über.

Gellatly fand bei einer Untersuchung der Gelbbeeren, dass Aether denselben nur etwas grünes Harz, aber kein Chrysorhamnin entzog. Alkohol hingegen entzog ihnen eine beträchtliche Menge einer gelben Substanz, die leicht in feinen Krystallnadeln erhalten werden konnte und von welchen Gellatly glaubt, dass es Kane's Xanthorhamnin in reinem Zustande sei.

Eigenschaften. Nach Gellatly bildet das Xanthorhamnin gelbe

seidenglänzende Nadeln, fast geschmacklos. Bei 100° C. getrocknet entspricht es der Formel $C^{46}H^{28}O^{28}$, lufttrocken enthält es 10 At. HO. Es ist leicht löslich in HO, allein aus dieser Lösung kann es nicht wieder in Krystallen erhalten werden; ebenso löst es sich leicht in Alkohol, beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich als terpentinartige Masse ab, die später krystallinisch wird. In Aether ist es unlöslich.

Die wässrige Xanthorhamninlösung bildet mit Thonerde-, Blei- und Zinnsalzen gelbe Lacke. Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt aus alkoholischer Lösung (bei einem Ueberschuss von Xanthorhamnin) einen gelben, etwas körnigen Niederschlag, von der Zusammensetzung 2 PbO, $C^{46}H^{28}O^{28}$.

Spaltung. Beim Kochen mit verdünnter SO^3 spaltet sich das Xanthorhamnin in Rhamnetin und Zucker.

$$\underset{\text{Xanthorhamnin}}{C^{46}H^{28}O^{28}} + 6\,HO = \underset{\text{Rhamnetin}}{C^{22}H^{10}O^{10}} + \underset{\text{Zucker.}}{2\,C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Gellatly.

Das Rhamnetin scheidet sich als gelber Niederschlag aus, es ist in HO, Alkohol und Aether fast unlöslich. Gellatly.

Crocin $C^{58}H^{42}O^{30}$ (Rochleder und Mayer).

Syn. Polychroit.

Bouillon Lagrange u. Vogel: Berzel. Jahrb, II. 120.
Henry: Journ. de Pharm. 1821. p. 397.
Quadrat: Journ. p. Ch. LVI. 68.
Rochleder u. Mayer: K—W. Jahrb. 1858. 475.

Vorkommen. Lagrange und Vogel schieden zuerst aus dem Safran einen eigenthümlichen Stoff ab, den sie Polychroite nannten; Henry zeigte hierauf, dass dieser Stoff ein Gemenge eines eigenthümlichen Farbstoffes und fetten Oels sei. Quadrat untersuchte denselben genauer und Rochleder und Mayer fanden in den chinesischen Gelbschoten (Früchte von Gardinia grandiflora) einen mit dem Safranfarbstoff von Quadrat identischen Farbstoff und nannten denselben Crocin.

Darstellung. 1) Aus Safran. Der durch Aether von fettem Oel befreite Safran wird mit Wasser ausgekocht, die Abkochuug mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit HS zersetzt. Das PbS enthält den Farbstoff, durch Auskochen mit Alkohol entzieht man ihm denselben. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung im HObade, Ausziehen des Rückstandes mit HO und Verdunsten der Lösung bleibt das Crocin zurück. Quadrat.

2) Aus den chinesischen Gelbschoten. Die gröblich gepulverten Gelbschoten werden mit Weingeist ausgekocht; von der filtrirten Abkochung der Weingeist abdestillirt, der wässrige Rückstand von einer

ausgeschiedenen dunkelgrünen Masse (einer flüchtigen fetten Säure und einem krystallisirbaren Körper) getrennt, mit viel HO verdünnt und Thonerdehydrat hinzugefügt. Nach mehrtägigem Stehen wird der Thonerdeniederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Bleiessig gefällt, der orangefarbene Niederschlag rasch gesammelt, ausgewaschen und mit HS zersetzt. Aus dem PbS wird der Farbstoff mit heissem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung über SO^3 zur Trockne gebracht. Rochleder und Mayer.

Eigenschaften. Morgenrothes Pulver; geruchlos; löslich in HO und Weingeist, schwerlöslich in Aether. Die Lösungen besitzen die Farbe der Chromsäurelösung. Bei 120° C. wird es schwärzlichbraun; bei 150° C rothglänzend, bei 180° C. unter Aufblähen rothbraun, darüber hinaus erhitzt zersetzt es sich gänzlich. Wässrige Alkalien färben es gelb; mit conc. Kalilauge destillirt liefert es ein flüchtiges Oel, nicht nach Safran riechend. Conc. SO^3 löst es anfangs mit indigblauer, später violetter Farbe; conc. NO^5 mit grüner; HCl bringt schwärzliche Färbung hervor, unter Abscheidung brauner Flocken. Bleiessig, CaO und BaO bringen rothgelbe Niederschläge hervor, CuOSalze grüne. Quadrat.

Spaltung. Wird die wässrige Crocinlösung mit verdünnter SO^3 oder HCl erwärmt, so spaltet es sich in Crocetin und einen krystallisirbaren Süssstoff (Gardeniazucker), der nur halb soviel CuO reduzirt, wie der Traubenzucker.

$$\underset{\text{Crocin}}{C^{58}H^{42}O^{30}} + 5\ HO = \underset{\text{Crocetin}}{C^{34}H^{23}O^{11}} + \underset{\text{Gardeniazucker.}}{2\ C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Rochleder und Mayer.

Das Crocetin $C^{34}H^{23}O^{11}$ ist ein dunkelrothes amorphes Pulver; wenig löslich in HO, leicht in Alkohol, auch etwas in Aether. Conc. SO^3 färbt es blau; Bleisalze fällen es citronengelb. Es ist ein ächter Farbstoff: mit Zinnsalz gebeizte Zeuge werden davon beim Kochen schmutziggrünlichgelb gefärbt, nehmen aber mit H^3Nhaltigem Wasser behandelt eine ehr beständige glänzend goldgelbe Farbe an.

Sowohl Crocin als auch Crocetin werden durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft verändert. Um das Crocetin völlig unverändert zu erhalten, muss die Spaltung des Crocins in einer CO^2 oder Hgas-Atmosphäre vorgenommen werden. Rochleder und Mayer.

3. Gruppe. Oxy-Pikroglykoside.

Pikroglykoside von ausgeprägtem sauren Charakter.

Daphnin $C^{62}H^{34}O^{38} + 8\ HO$ (Zwenger).

Vauquelin: Berzel. Jahrb. V. 245.
Baer und L. Gmelin: Schweigg. Journ. Ch. u. Ph. XXXV. 1.

Enz: K—W. Jahrb. 1858. 531.
Zwenger: Ann. Ch. Ph. Juli 1860.

Vorkommen. Das Daphnin findet sich in der Rinde von Daphne mezereum (wahrscheinlich auch anderer Daphnearten). Zwenger schied es ganz kürzlich erst in reinem Zustande ab und stellte seine chemische Constitution als Glykosid fest.

Darstellung. Frische Seidelbastrinde (während der Blüthe gesammelt. Zwenger) wird im Wasserbade mit Alkohol digerirt; der dunkelgrüne Auszug durch Destillation vom Weingeist befreit und der weingeistfreie Rückstand wiederholt mit HO ausgekocht. Das Daphnin geht in die wässrige Lösung, während eine, durch Chlorophyll grün gefärbte, Masse von saurer Natur zurückbleibt. Letztere ist leicht löslich in Weingeist, daher ist es nöthig, dass, ehe das Daphnin mit HO ausgezogen wird, erst aller Weingeist entfernt wird. Die wässrige unreine Daphninlösung wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag entfernt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt und zum Sieden erhitzt, wodurch alles Daphnin an Blei gebunden niederfällt. Das Daphnin-Bleioxyd wird mit HS zersetzt, die filtrirte Flüssigkeit zu Syrupskonsistenz eingedunstet, aus welchem nach einigen Tagen das Daphnin herauskrystallisirt (oft erstarrt der Syrup zu einem Krystallbrei von Daphnin). Durch Uebergiessen der Krystalle mit kaltem verdünnten Alkohol befreit man dieselben von fremden Stoffen und durch Umkrystallisiren erhält man sie völlig rein. Zwenger:

> Besonders vortheilhaft eignet sich zur Daphnindarstellung der bei der Bereitung von Extr. mezerei aeth. bleibende Rückstand, welcher noch alles Daphnin enthält, da dasselbe in Aether unlöslich ist.

Die Ausbeute ist im Allgemeinen gering; der Vegetationsprozess des Seidelbastes übt einen grossen Einfluss auf den Gehalt an Daphnin aus. Zwenger.

Eigenschaften. Das Daphnin krystallisirt aus warmer wässriger oder weingeistiger Lösung beim langsamen Verdunsten in farblosen rektangulären Prismen, die oft eine Länge von $^1/_2$ Zoll erreichen. Bei rascher Krystallisation stellt es ein Haufenwerk von feinen Nadeln dar, die Seidenglanz besitzen. Es ist wenig löslich in kaltem HO, leicht in warmen; leicht löslich in heissem Weingeist; unlöslich in Aether. Die warme gesättigte Lösung reagirt sauer; es schmeckt anfangs bitter, dann adstringirend. Bei 100° C. verliert es 9,3% HO (8 Atome), dabei werden die Krystalle undurchsichtig; stärker erhitzt zeigt es einen angenehmen, aber scharfen, cumarinähnlichen Geruch. Bei ungefähr 200° C. schmilzt es und erstart beim Erkalten krystallinisch. Vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt bildet es ein krystallinisches Sublimat von Daphnetin, während Kohle zurückbleibt.

Reine und kohlensaure Alkalien lösen das Daphnin mit gelber Farbe auf, an der Luft braunroth werdend; rascher beim Kochen. Baryt und

Kalkwasser fällen es gelatinös; Bleiessig und Bleioxydhydrat beim Kochen gelb. Die ammoniakalische AgO, NO^5lösung reduzirt es mit Leichtigkeit zu met. Ag; die kalische CuOlösung beim Kochen nur sehr langsam zu Cu^2O. Eisenchlorid bringt in der wässrigen Daphninlösung eine bläuliche Färbung hervor; beim Kochen verschwindet dieselbe, die Flüssigkeit wird gelb und es setzt sich beim Erkalten ein dunkelgelber Niederschlag ab. Kalte NO^5 löst es mit rother Farbe auf; beim Erwärmen bildet sich $\overline{O}$.

Spaltung. Wird das Daphnin mit verdünnter SO^3 oder HCl auf dem Wasserbade erwärmt, so spaltet es sich in Daphnetin und Zucker.

$$\underset{\text{Daphnin}}{C^{62}H^{34}O^{38}} + 4\ HO = \underset{\text{Daphnetin}}{C^{38}H^{14}O^{18}} + 2\ \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Zwenger. Auch Emulsin bewirkt diese Spaltung, sowie auch theilweise Hefe, wenn die Gährung durch etwas Krümelzucker eingeleitet wird.

Das Daphnetin $C^{38}H^{14}O^{18}$ erhält man auch vortheilhaft direkt aus dem alkoholischen Seidelbastrinden-Extrakt, indem man dasselbe mit Salzsäure eindunstet, bis alle Salzsäure verjagt ist, den Rückstand mit HO auskocht und die wässrige Lösung eindunstet, wo sich unreines Daphnetin ausscheidet und durch Fällen mit neutralem essigsauren Bleioxyd, Zersetzen des Niederschlags durch HS und Krystallisirenlassen rein erhalten wird. Auch durch trockne Destillation des Extraktes kann Daphnetin erhalten werden.

Eigenschaften. Es krystallisirt in feinen, farblosen, das Licht stark brechenden, klinorhombischen Prismen, von schwach saurem und geringem adstringirenden Geschmack. Leicht löslich in kochendem HO, mit gelblicher Farbe, noch leichter in heissem Alkohol. Aether löst nur geringe Mengen davon. Verliert beim Erwärmen kein HO, entwickelt aber dabei denselben Geruch wie das Daphnin und zwar in stärkerem Grade. Bei ungefähr 250° C. schmilzt es zu einer gelblich gefärbten Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Es ist vollständig sublimirbar; die Sublimation beginnt schon bei gehörigem Luftwechsel weit vor dem Schmelzpunkt.

NO^5 löst es mit rother Farbe; concentr. SO^3, beim schwachen Erwärmen, mit gelber, Wasser scheidet es daraus wieder unverändert und krystallinisch ab. HCl löst es rasch in der Wärme ohne Veränderung. Gegen reine und kohlensaure Alkalien, sowie gegen Baryt- und Kalkwasser verhält es sich wie das Daphnin. Es reduzirt schnell die AgO, NO^5lösung zu met. Ag und scheidet schon in der Kälte aus der kalischen CuOlösung Cu^2O ab (Aehnlichkeit mit Lactucin. K.). Neutrale Eisenoxydsalze färben die Daphnetinlösung grün, dabei ist ein Ueberschuss des FeSalzes zu vermeiden, weil sonst die Farbe wieder verschwindet. Auch freie Säuren machen die Farbe verschwinden. Neutrales und basisches

essigsaures Bleioxyd fällen es gelb, der erstere Niederschlag entspricht der Formel 4 PbO, $C^{38}H^{19}O^{14}$.

Das Daphnetin zeigt in seinen Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit dem Aesculetin. Zwenger.

Caincin $C^{16}H^{13}O^{7}$, HO (Rochleder und Hlasiwetz).

Syn. Caincasäure; Caincabitter.

Pelletier und Caventou: L—K. Jahrb. 1850. 387.
Rochleder und Hlasiwetz: Journal p. Ch. LVII. 415.

Vorkommen. Das Caincin wurde unter dem Namen Caincasäure von Pelletier und Caventou in der Caincawurzel (von Chiococca racemosa L.) aufgefunden. Es wird darin begleitet, von einen brechenerregenden, noch nicht isolirten Stoff und von Kaffeegerbsäure.

Rochleder und Hlasiwetz untersuchten es genauer.

Darstellung. Die Rinde der Caincawurzel wird mit kochendem Weingeist ausgezogen und der Auszug mit geistiger Bleizuckerlösung gefällt. Der Niederschlag enthält hauptsächlich kaffeegerbsaures und und nur wenig caincasaures PbO. Das Filtrat wird mit Bleiessig gefällt und der gewaschene Niederschlag (caincasaures PbO mit wenig kaffeegerbsaurem) durch HS zersetzt. Beim Eindunsten der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Caincin in Flocken aus, welche aus Anhäufungen mikroskopischer, vierseitiger Prismen bestehen. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist erhält man es rein. Rochleder und Hlasiwetz.

Eigenschaften. Rein weisse, seidenglänzende, feine, vierseitige Krystallnadeln; ohne Geruch; beim Erhitzen sich zersetzend unter Entwicklung von nach Weihrauch riechendem Dampf. Löslich in HO und Weingeist. Verdünnte Alkalien verändern es nicht; Eisenoxydsalze bringen keine Färbung hervor; Bleisalze fällen es rein weiss.

Spaltung. Beim Erwärmen mit verdünntem SO^{3} zerfällt es in Chinovin und Zucker. Rochleder und Hlasiwetz.

Chinovin $C^{12}H^{9}O^{3}$ (Schwarz) oder $C^{60}H^{48}O^{16}$ (Hlasiwetz).

Syn. Chinovabitter, Chinopikrin.

Pelletier und Caventou: Berzel. Jahrb. XXIII. 345.
Schnedermann: Pharm. Centralb. 1842. 635.
Winkler: Berzel. Jahrb. XXIV. 373; XXVII. 484; L—K. Jahrb. 1851. 565.
Rochleder und Schwarz: L—K. Jahrb. 1853. 554.
Rochleder und Hlasiwetz: Journ. p. Ch. 1850. 415.
Hlasiwetz: Ann. Ch. Ph. Aug. 1859.
De Vry: K—W. Jahrb. 1859. 578.

Vorkommen. Das Chinovin wurde unter den Namen Chinovasäure von Pelletier und Caventou in der China nova gefunden. Wink-

ler wollte in der China nova noch einen anderen bitteren Körper gefunden haben, welchen er mit den Namen Chinovabitter bezeichnete, Schnedermann zeigte indess dessen Identicität mit der Chinovasäure von Pelletier und Caventou. Ferner fand Winkler Chinovin in der China Piton und der Rinde von Esenbeckia febrifuga; R. Schwarz, C. F. Reichel und noch andere in der China Calisaya und anderen Chinasorten, woraus zu schliessen ist, dass es Bestandtheil aller ächten Chinarinden ist. De Vry (nach seinen Untersuchungen über die in Java kultivirten Chinabäume) fand Chinovin und Chinovasäure (Hlasiwetz) in allen Theilen der Organe der Chinabäume und zwar in folgenden Quantitäten:

Holz der Calisayawurzel	= 2,57 pC.	Chinovin [1])
Rinde „ „ „	= 1,08 „	„
Holz des Stammes . .	= 1,80 „	„ .
Rinde „ „ . .	= 0,359 „	„
„ der holzartigen Aeste	= 0,690 „	„
Krautartigen Zweige .	= 0,849 „	„
Trockne Blätter . . .	= 0,230 „	„
Holz des Stammes von Cinchona Lucumaefolia	= 1,280 „	„
Stammrinde	= 0,420 „	„

Nach Oudemans werden gewisse Zellen der Chinarinden schön roth gefärbt durch concentr. SO^3; Kloite Nortier beobachtete dasselbe. Hlasiwetz erkannte diese Reaktion als die der Chinovasäure eigenthümliche, was de Vry bestätigte. Ersteren verdanken wir eine genauere chemische Untersuchung des Chinovins.

Darstellung. 1) Nach Schwarz. Die gepulverte Königschinarinde wird mit HO ausgekocht, wodurch die Basen, ferner Chinasäure und Chinagerbsäure entfernt werden; sodann die Rinde mit Kalkmilch ausgekocht. Das Chinovin geht in die Lösung, während Chinaroth zurückbleibt. Die filtrirte Kalkmilchabkochung lässt auf Zusatz von HCl das Chinovin in gallertartigen Flocken fallen. Durch abermaliges Binden an Kalk, Behandeln der Kalkverbindung mit Thierkohle, Fällen mit Salzsäure und Auswaschen erhält man es rein.

2) Nach de Vry. Die grobgepulverten Theile der Chinabäume extrahirt man kalt mit durch Kali oder Natron alkalisch gemachtem HO und fällt den alkalischen Auszug heiss mit verdünnter SO^3 oder HCl. Der Niederschlag, welcher neben Chinovin auch Chinaroth enthält, wird kalt mit verdünnter Kalkmilch behandelt, wodurch Chinovin, an Kalk gebunden gelöst wird, während das Chinaroth zurückbleibt. Aus der erwärmten

---

1) d. h. ein Gemisch von dem unkrystallisirbaren Chinovin (Chinovabitter) und der krystallisirbaren Chinovasäure (Hlasiwetz).

Flüssigkeit wird das Chinovin durch HCl gefällt, ausgewaschen und getrocknet.

Dieses so erhaltene Chinovin ist noch ein Gemenge von zwei Körpern:

1) einem in schwachem Weingeist und Chloroform löslichen Theil, das gewöhnliche amorphe Chinovin oder Chinovabitter unserer Lehrbücher;
2) einem in schwachem Weingeist und Chloroform unlöslichen oder schwerlöslichen Theil, welcher in mikroskopischen Krystallen erhalten werden kann und die eigentliche Chinovasäure nach Hlasiwetz darstellt, welche durch Spaltung des Chinovabitters entsteht.

3 Th. rohes Chinovin enthalten 2 Th. Chinovabitter und 1 Th. krystallisirbare Chinovasäure. de Vry.

Eigenschaften. In frisch gefälltem Zustande voluminös, gallertartig; beim Eintrocknen sehr zusammenschrumpfend, gummiartig, bröcklig; zerrieben ein weisses Pulver darstellend. Es schmeckt intensiv bitter. Erhitzt schmilzt es unter Verbreitung eines Weihrauchgeruchs und verbrennt mit Flamme. Der trocknen Destillation unterworfen liefert es ein brenzliches, dünnflüssiges, trübes, saures Destillat, in welchem sich Essigaldehyd befindet. Bei verstärkter Hitze erscheint eine schwerere bernsteingelbe Flüssigkeit, welche zu einer harzigen colophoniumähnlichen Masse erstarrt. Mit CaO der Destillation unterworfen liefert es ein Metaceton haltiges Destillat. Wasser löst das Chinovin nur schwierig auf; in Aether und Alkohol löst es sich leicht; concentr. SO^3 löst es mit rother Farbe.

Spaltung. Bei dem Caincin haben wir gesehen, dass dieses als ein aus Chinovin und Zucker gepaarter Körper betrachtet werden kann. Das Chinovin, wie Hlasiwetz gezeigt hat, ist nun selbst wieder ein Glykosid. Leitet man nämlich in seine alkoholische Lösung salzsaures Gas ein, so scheidet sich ein weisses Krystallmehl aus (Chinovasäure) und in der Lösung befindet sich eine Art von Mannitan.

$$\underset{\text{Chinovin}}{C^{60}H^{48}O^{16}} + 2\,HO = \underset{\text{Chinovasäure}}{C^{48}H^{38}O^{8}} + \underset{\text{Mannitan.}}{C^{12}H^{12}O^{10}} \quad \text{Hlasiwetz.}$$

de Vry bestätigt diese Spaltung, er erhielt bei Wiederholung der Spaltung aus 9 Grammen reinen Chinovins 5 Grammen Chinovasäure, welche alle Eigenschaften der in verdünntem Weingeist unlöslichen Chinovasäure des rohen Chinovins hatte.

Die Chinovasäure $C^{48}H^{38}O^{8}$ (Hlasiwetz) bildet kleine rhombische Krystalle. Sie ist löslich in HO, löslich in siedendem Alkohol und wenig löslich in Aether. Geschmacklos. Mit Alkalien geht sie leicht lösliche Verbindungen ein, die bitter schmecken. Aus ammoniakalischer Lösung wird sie durch Schwermetalloxyde gefällt; durch Säuren wird sie gallertartig abgeschieden. Sie ist nur eine schwache Säure, aber sehr beständig,

selbst von kochender NO^5 wird sie nicht zersetzt. Der trocknen Destillation unterworfen zersetzt sie sich unter Weihrauchgeruch; mit PCl^5 destillirt bleibt ein tief violetter Rückstand. Hlasiwetz.

4. Gruppe. Pikroglykoside mit noch ungenügend erforschten Spaltungsprodukten.

Digitalin.

Le Royer: Berzel. Jahrb. V. 245.
Meylinck: Buchner Repert. XXVIII. 238.
Lancelot: Pharm. Centralb. 1833. 610.
Homolle u. Quevenne: Archiv. de physiologie par Bouochardat. 1854.
O. Henry: Berzel. Jahrb. XXVI. 723.
Nativelle: ebendas.
Kossmann: ebend.; Journ. de Ch. Ph. Juillet 1860. 1—19.
Walz. L—K. Jahrb. 1847—48. 644; 1851. 567; N. Jahrb. f. Ph. 1857. 322; 1858. 302.
Delffs: N. Jahrb. f. Ph. 1858. 26.

Vorkommen. Das Digitalin findet sich in allen Theilen der Digilis purpurea, dessen wirksamer Bestandtheil es sein soll. Am reichlichsten soll es in den Samen vertreten sein (Buchner d. A.). Ferner ist es auch in der Digitalis lutea enthalten (Kossmann). Früher wurde das Digitalin für einen basischen Körper gehalten; erst Homolle und Quevenne, welche die Digitalis einer gründlichen Untersuchung unterworfen, zeigten, dass das Digitalin vollkommen neutrale Eigenschaften besitze. Sie fanden ferner, dass es in der Digitalis purpurea begleitet wird von noch drei anderen neutralen Körpern, mit denen es theilweise durch Gerbsäure gefällt wird.

Nach Homolle und Quevenne enthält die Digitalis:

1) Digitalin (la digitaline), der wirksame bitter schmeckende Bestandtheil der Digitalis.
2) Digitalosin (la digitalose), weisse glimmerartig krystallinische Substanz, neutral, geschmacklos. Bei 200° C. schmelzend. Unlöslich in HO, löslich in Alkohol und Aether. Concentr. SO^3 löst es mit strohgelber, verdünnte mit rosenrother Farbe auf. Es ist ein dem Lactucerin ähnlicher Körper.
3) Digitalidin (le digitalin), weisse mehlige Substanz, undeutlich krystallinisch; neutral, geschmacklos oder nur wenig scharf schmeckend. Löslich in Weingeist, aus dieser Lösung wird es durch Kalilauge gefällt. Unlöslich in Aether.
4) Digitalid (la digitalide), gelbe Schuppen von gummiartigem Ansehen, neutral. Löslich in Wasser und wässrigem Weingeist, weniger in starkem Weingeist. Unlöslich in Aether. Anfangs süss-

lich, hintennach scharf schmeckend. Die weingeistige Lösung desselben wird ebenfalls durch Kalilauge gefällt.

5) Digitalsäure (Acide digitalique P. Morin), weiss, krystallisirbar, von saurem Geschmack, eigenthümlichem, beim Erwärmen der Säure erstickendem Geruch. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, wenig in Aether. Zersetzt sich an der Luft leicht unter Bräunung.

6) Anthirrhinsäure (Acide anthirrhinique P. Morin). Farblose, ölige flüchtige Flüssigkeit, vom Geruch der frischen Digitalis. Ruft beim Einathmen Betäubung hervor (Walz hält dieselbe für Baldriansäure).

7) Digitolsäure (Acide digitoléique Kossmann), eine feste fette Säure von ranzigem Geruch und Geschmack.

8) Gerbsäure; 9) Zucker; 10) Pektinsubstanzen; 11) Eiweiss; 12) ein flüchtiges Oel (Digitalosmin von Walz); 13) Zellgewebe; 14) Aschenbestandtheile.

Walz beobachtete ein ähnliches Verhalten der Digitalis. Er fand ebenfalls, dass das durch Gerbsäure gefällte rohe Digitalin ein Gemenge von mehreren Substanzen sei; nur gab er diesen Digitalin-Begleitern andere Namen. Den in Aether löslichen Theil des rohen Digitalins nennt Walz Digitalacrin, den in Wasser löslichen Digitalin (früher Digitasolin) und den im Wasser unlöslichen Digitaletin (früher Digitalin). Walz ermittelte ferner die Zusammensetzung des Digitalins, so wie seiner Begleiter. H. Ludwig zeigte zuerst die Glykosidnatur des Walzschen Digitalins [1]). Später fand Walz, dass auch das Digitalin (früher Digitasolin) ein Glykosid sei. Kossmann spaltete ganz kürzlich auch das Digitalin von Homolle und Quevenne und fand, dass es bei Behandlung mit Aetznatron eine krystallisirbare Säure, die Digitalinsäure, liefert.

Darstellung.

1) Nach Homolle und Quevenne. Die gröblich gepulverten Blätter von Digitalis purpurea werden mit Wasser erschöpft, der wässrige Auszug mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch NaO, CO^2 von Bleioxyd, durch oxalsaures Ammoniak von Kalk und durch phosphorsaures Natron-Ammoniak von Magnesia befreit. Die so gereinigte Flüssigkeit wird mit Gerbsäure gefällt; das gerbsaure Digitalin mit geschlämmten Bleioxyd bei gelinder Wärme eingetrocknet und der Rückstand mit starkem Weingeist ausgekocht. Die weingeistige Lösung wird eingedunstet, der Rückstand mit Wasser gewaschen, darauf in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und heiss filtrirt. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich das Digitalin in durchscheinenden Häuten und als gelblich körnige Masse ab.

Zur weiteren Reinigung wird dieses rohe Digitalin mit alkohol-

1) Es ist hierunter das jetzige Digitaletin von Walz zu verstehen.

haltigem Aether von 0,780 spec. Gewicht behandelt. Das Digitalin löst sich darin nebst kleinen Mengen von Digitalosin und Digitalsäure, während das Digitalidin ungelöst zurückbleibt. Die alkoholisch-ätherische Lösung wird zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit Alkohol von 60° behandelt; in demselben löst sich nur das Digitalin, während das Digitalosin und die Digitalsäure zurückbleiben. Durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man das reine Digitalin. Homolle und Quevenne.

2) Nach Walz. Die getrocknete Digitalis wird mit der achtfachen Menge Weingeist von 0,852 spec. Gew. ausgezogen, der Auszug zum Extrakt eingedunstet, letzteres so oft mit Wasser behandelt, als es an dieses noch Bitteres abgiebt.

Der wässrige Auszug wird mit fein geschlämmten Bleioxyd oder Bleiessig digerirt, bis keine Fällung mehr stattfindet. Das Filtrat wird mittelst SO^3 von Blei befreit, die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und mit Gerbsäure gefällt. Das rohe gerbsaure Digitalin wird mit geschlämmten Bleioxyd oder Bleiessig zusammengerieben und mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Aus der alkoholischen Lösung entfernt man das Blei durch HS; beim Eindunsten des Filtrats bleibt sodann das Digitalin als gelblich-weisse Masse zurück. Walz reinigt dies so erhaltene rohe Digitalin, indem er es zunächst mit reinem Aether behandelt, dieser löst das Digitalacrin, der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, das Digitalin löst sich auch, während das Digitaletin zurückbleibt.

Die wässrige Lösung des Digitalins wird mit Gerbsäure gefällt, der Niederschlag gut abgewaschen, in Alkohol gelöst und durch Schütteln mit Bleiessig zersetzt. Aus den Filtrat entfernt man das Blei durch HS und beim Eindunsten der klaren Flüssigkeit bleibt das reine Digitalin zurück. Walz.

Eigenschaften. Hellstrohgelbe, leicht zu einem blassgelben Pulver zerreibliche, amorphe Substanz. Ungefähr bei 100° C. schmilzt es und verliert dabei 10 pC. HO (Kossmann); stärker erhitzt färbt es sich und wird zersetzt. Es enthält keinen Stickstoff; reagirt neutral; schmeckt sehr bitter. Wenig löslich in Wasser, etwas löslicher in reinem Aether, noch löslicher in Aether-Weingeist, löslich in Weingeist der verschiedensten Stärken (Homolle und Quevenne). 100 Th. Wasser lösen 0,8 Th. und 100 Th. siedendes 2,4 Th. Digitalin (Walz). Seine Lösung verändert sich nicht an der Luft; aus weingeistiger Lösung scheidet es sich bei langsamer Verdunstung in Kügelchen ab. Die wässrige Lösung wird durch Gerbsäure gefällt. Conc. SO^3 löst es mit brauner Farbe, mit der Zeit purpurfarbig werdend. Mit conc. HCl giebt es eine grüne Lösung. Ammoniak bildet mit dem Digitalin eine trübe Flüssigkeit, aus welchen Säuren einen flockigen Niederschlag fällen. Homolle und Quevenne. Nach

Walz wird das Digitalin von Ammoniakflüssigkeit mit rosenrother Farbe aufgelöst, die später in bräunlich übergeht.

Spaltung. Wird das Digitalin mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, so spaltet es sich in Digitaliretin und Zucker (Walz).

$$C^{56}H^{48}O^{28} + 2HO = C^{32}H^{26}O^{6} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$$

Digitalin — Digitaliretin — Zucker. Walz.

Dasselbe Verhalten wurde auch von Kossmann an dem Digitalin von Homolle und Quevenne beobachtet, nur ist dessen Digitaliretin viel Sauerstoffreicher als das von Walz; es nähert sich eher in seiner Zusammensetzung dem Walzschen Digitaletin.

Kossmann erklärt die Spaltung durch folgende Gleichung:

$$C^{54}H^{45}O^{30} + 4HO = C^{30}H^{25}O^{10} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$$

Digitalin — Digitaliretin — Zucker.

Diese Gleichung verlangt 46,76 pC. Digitaliretin und 59,1 pC. Zucker; gefunden wurden 46,76 pC. Digitaliretin und 57,41 pC. Zucker. (Kossmann).

Das Digitaliretin $C^{32}H^{26}O^{6}$ von Walz ist gelblichweiss, pulvrig, schmilzt bei 60° C. Löslich in Aether und Alkohol. SO^3 löst es mit rothgelber; NO^5 mit goldgelber Farbe. Von HCl, Kali und Ammoniak wird es nicht angegriffen. Es schmeckt nicht bitter, aber kratzend. Walz.

Neben dem Digitaliretin tritt nach Walz bei der Spaltung des Digitalins noch ein anderes Spaltungsprodukt, das Paradigitaletin auf, welches sich durch seine Unlöslichkeit in Aether und seine schwerere Schmelzbarkeit von dem Digitaliretin unterscheidet.

Kossmanns Digitaliretin $C^{30}H^{25}O^{10}$ scheidet sich bei der Spaltung als harzige Masse ab; durch Auflösen in Alkohol und langsames Verdunsten erhält man es in perlmutterglänzenden Schüppchen oder in glänzenden Körnchen. Es ist beinahe unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, selbst kalter Alkohol greift es nur wenig an, leicht löst es sich in heissem. Die Lösungen schmecken bitter, aber nicht so stark wie die des reinen Digitalins. Es reagirt schwach sauer. Alkalien greifen es nicht an. Bleizucker trübt die alkoholische Digitaliretinlösung nur schwach; beim Eindunsten setzt sich ein geringer Niederschlag ab, während die überstehende Flüssigkeit sauere Reaktion annimmt, beim Neutralisiren mit Ammoniak entsteht ein flockiger Niederschlag, der beim Erhitzen verschwindet und beim Erkalten wieder erscheint. Bleiessig bringt sofort einen krystallinischen Niederschlag hervor; schwefelsaures Eisenoxydul einen gelblichweissen; Kupfervitriol schön grün. Vermischt man eine alkoholische Digitaliretinlösung mit einer alkoholischen Silbersalpeterlösung, so scheiden sich nach und nach kleine glänzende Prismen von Digitaliretin-Silber aus. Dieselben werden bald braun, besonders beim Erhitzen. Kossmann.

Digitalinsäure (Kossmann). Kocht man Digitalin mit Natronlauge von mittlerer Stärke, so löst sich dasselbe nach und nach auf: diese Lösung reducirt nicht die alkalische Kupferoxydlösung; säuert man dieselbe mit Schwefelsäure oder Essigsäure an, so erhält man einen flockigen Niederschlag von Digitalinsäure. Aus siedend heisser alkoholischer Lösung erhält man dieselbe bei langsamer Verdunstung als krystallinische Masse, aus weissen Blättchen bestehend. Sie reagirt sauer und besitzt einen reizenden, wenig bitteren Geschmack.

Setzt man zu der Lösung von Digitalin in Natronlauge nur so viel Schwefelsäure, dass die Lösung noch schwach alkalisch bleibt, dunstet ein, kocht den Rückstand mit Alkohol aus, lässt abermals verdunsten und zieht den Rückstand wieder mit heissem Alkohol aus, so bleibt beim Verdunsten reines digitalinsaures Natron, in Gruppen von schiefen Prismen, zurück. Dieses Salz besitzt einen bitteren, salzigen Geschmack, reagirt alkalisch und enthält 14,15 pC. Natron. Die Digitalinsäure enthält 50,94 pC. Kohlenstoff und 7,54 pC. Wasserstoff. Kossmann.

Begleiter des Digitalins.

1) Digitaletin $C^{22}H^{19}O^{9}$ (Delff's). So nennt Walz jetzt den in Aether und kaltem Wasser unlöslichen Theil des rohen Digitalins, sein früheres Digitalin.

Es bildet eine weisse warzig-krystallinische Masse. 100 Th. siedendes Wasser lösen 0,45 Th. Digitaletin. Diese Lösung wird durch Gerbsäure gefällt. Mit Ammoniak giebt es eine farblose Lösung, ebenso auch mit Salzsäure von 1,25 spec. Gew. Walz glaubt, dass das Digitaletin durch Spaltung aus dem Digitalin entstehe:

$$\underset{\text{Digitalin}}{C^{56}H^{48}O^{28}} = \underset{\text{Zucker}}{C^{12}H^{10}O^{10}} + \underset{\text{Digitaletin.}}{C^{44}H^{38}O^{18}}.$$

Das Digitaletin ist ebenfalls ein Glykosid; bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Digitaliretin und Zucker. (Auch hier tritt das schon erwähnte Paradigitaletin mit auf).

$$\underset{\text{Digitaletin}}{C^{44}H^{38}O^{18}} = \underset{\text{Digitaliretin}}{C^{32}H^{26}O^{6}} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Walz.

In dem Digitalin wären somit verschiedene Paarungen mit Zucker vorhanden.

2) Digitalacrin. Ist nach Walz der in Aether lösliche Theil des rohen Digitalins.

Goldgelbe Masse, von harzigem Ansehen und höchst scharfen Geschmack. Ammoniakalisches Wasser entzieht demselben das scharfe Princip und hinterlässt weisse Flocken, die aus heisser alkoholischer Lösung in perlmutterglänzenden weissen Blättchen erhalten werden können und $C^{22}H^{22}O^{4}$ (Walz) sind. (Wahrscheinlich identisch mit dem Digitaletin von Homolle und Quevenne).

Gratiolin $C^{40}H^{34}O^{14}$ (Walz).

Walz: L.-K. Jahrb. 1848. 645; 1851. 568; Chemisch. Centralbl. Octbr. 1858.

Vorkommen. Findet sich in der Gratiola officinalis neben Gratiosolin und Gratiolacrin, mit welchen beiden es durch Gerbsäure gefällt wird. Ausserdem enthält die Gratiola noch: fettes Oel, braunes Harz, Gerbstoff und Anthirrhinsäure. Walz.

Darstellung. Der wässrige Auszug der Gratiola wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch HS von Blei befreit und mit Tannin gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit heissem Alkohol ausgezogen und die erhaltene Tinktur mit Bleioxydhydrat geschüttelt, bis alle Gerbsäure abgeschieden ist. Die alkoholische Lösung wird sodann mit Thierkohle behandelt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand getrocknet, zerrieben und so lange mit absolutem Aether behandelt, als letzteres noch etwas aufnimmt. Gratiosolin und Gratiolacrin lösen sich in Aether auf, während das Gratiolin ungelöst zurückbleibt. Durch Auflösen in Alkohol, Behandeln der Lösung mit Thierkohle und langsames Verdunsten, erhält man letzteres rein. Walz.

Eigenschaften. Weisses krystallinisches Pulver, von bitterem Geschmack. Löslich in kochendem Wasser und Weingeist; unlöslich in Aether.

Spaltung. Wird das Gratiolin eine Stunde lang mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so zerfällt es in das sich ölig abscheidende Gratiolaretin $C^{34}H^{28}O^{6}$, das krystallinische Gratioletin $C^{34}H^{28}O^{10}$ und in der Flüssigkeit befindet sich Zucker. (Walz)

Walz glaubt annehmen zu können, dass 2 Atome Gratiolin bei der Spaltung geradezu in 1 Atom Gratiolaretin, 1 Gratiolatin und 1 Atom Zucker zerfallen:

$$\underset{\text{Gratiolin}}{2C^{40}H^{34}O^{14}} = \underset{\text{Gratiolaretin}}{C^{34}H^{28}O^{6}} + \underset{\text{Gratioletin}}{C^{34}H^{28}O^{10}} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Jedoch wurde stets mehr Gratiolaretin als Gratioletin gefunden, oft die dreifache Menge. Es bedarf daher die Spaltungsgleichung erst noch der weiteren Bestätigung.

Das Gratiolaretin $C^{34}H^{28}O^{6}$ (Walz) besitzt im frischen Zustande die Consistenz des Terpentins, erhärtet aber beim längeren Stehen zu einer klaren, gelben, amorphen Masse, die sich dann zu einem gelblichweissen Pulver zerreiben lässt. Bei 100° C. schmilzt es. Löslich in Weingeist, absoluten Alkohol und Aether; unlöslich in Wasser.

Conc. SO^{3} verändert es bei gewöhnlicher Temperatur nicht, selbst beim Erwärmen bis auf 100° C. tritt keine wesentliche Veränderung ein, nur erweicht es dann; verdünnt man jetzt mit Wasser, so zertheilt es sich zu weissen Flocken. Salpetersäure löst es rasch auf ohne Gasentwicklung; Wasser scheidet aus dieser Lösung einen gelblich weissen Niederschlag ab. Alkalien verändern es nicht. Walz.

Gratioletin $C^{34}H^{28}O^{10}$ (Walz), zweites Spaltungsprodukt des Gratiolins unterschiede sich demnach nur durch ein Plus von 4 At. O von dem Gratiolaretin.

Es bildet blendend weisse rektanguläre Säulen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Wasser. Geschmack? Conc. SO^3 färbt es anfangs gelblich, später schön zeisiggrün; diese Farbe geht bald in bräunlichgrün über und Wasser fällt dann aus der Lösung weisse Flocken. NO^5 von 1,54 spec. Gewicht löst es unter Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher Wasser blendend weisse Flocken fällt. Mit Salzsäure eingedunstet färbt sich das Gratioletin schön violett. Alkalien verändern es nicht. Walz.

Gratiosolin $C^{46}H^{42}O^{25}$ (Walz).

Dieser Körper ist ein Bestandtheil des rohen Gratiolins, wie es durch Gerbsäure aus dem Gratiolaauszug gefällt wird. Durch Behandeln mit Aether trennt man es von letzterem; es geht in die ätherische Lösung, neben den Gratiolacrin, über.

Verdunstet man die ätherische Lösung und behandelt den Rückstand mit Wasser, so löst sich das Gratiosolin auf, während das Gratiolacrin zurückbleibt. Durch Verdunsten der wässrigen Lösung, Ausziehen des trocknen Rückstandes mit wenig absolutem Aether befreit man es von dem noch anhängenden Rest Gratiolacrin. Walz.

Eigenschaften. Amorphe, bittere, luftbeständige Masse; in höherer Temperatur zusammenballend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es ist nach Walz ebenfalls ein Glycosid, welches sich merkwürdigerweise bei Einwirkung von Säuren oder Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur in Gratiosoletin und Zucker spaltet. Dabei findet keine Ausscheidung statt, das Gratiosoletin bleibt in Lösung und wird durch Fällen mit Gerbsäure von dem Zucker getrennt.

Walz giebt dem Gratiosoletin die Formel $C^{40}H^{34}O^{17}$, nach ihm bildet es eine amorphe lichtgelbe Masse von bitterem Geschmack. Löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Conc. SO^3 löst es in eine rothbraune Farbe, Wasser scheidet aus dieser Lösung geschmacklose Flocken. In Ammoniak soll es sich unverändert, in Kalilauge mit Veränderung auflösen. Dieser Abkömmling des Gratiosolins ist ebenfalls wieder eine gepaarte Zuckerverbindung. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt er in Zucker und ein gelbbraunes Harz. Walz.

Den in Aether löslichen Theil des letzteren nennt Walz Gratiosolaretin und den in Aether unlöslichen Hydrogratiosolaretin.

Dem Gratiosolaretin giebt Walz die Formel $C^{34}H^{26}O^{9}$. Beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung bleibt es warzenartig zurück; völlig trocken bildet es ein gelbliches zusammenballendes Pulver von geringem Geschmack. Ueber 100° C. erhitzt schmilzt es und zersetzt sich in höherer

Temperatur. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Conc. SO^3 löst es mit braungelber Farbe. Alkalien verändern es nicht. Walz.

Das Hydrogratiosolaretin ($C^{34}H^{28}O^{11}$ Walz) ist amorph, reingelb, von schwachem harzartigen Geruch. Schmilzt etwas über 100° C. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Von SO^3 und HCl wird es ebenfalls gelöst, Wasser scheidet es aus diesen Lösungen wieder ab. NO^5 zersetzt es. Alkalien verändern es nicht wesentlich. Walz.

Den dritten Begleiter (löslich in Aether, unlöslich in Wasser) des rohen Gratiolins, nannte Walz früher Gratiolacrin, später erklärte er es jedoch für ein Gemisch, bestehend aus dem fettartigen Gratioloin $C^{31}H^{29}O^4$ und einer krystallisirbaren fetten Säure Gratioloinsäure $C^{28}H^{28}O^4$. Das Gratioloin geht durch Einwirkung von Kali in die Gratioloinsäure über. Walz.

Es reihen sich an das Gratiolin die Beobachtungen von Walz über Scrophularia nodosa und aquatica, Linaria vulgaris und Antirrhinum Cymbalaria, welche der Gratiola analoge Bestandtheile zu enthalten scheinen. Specielle Angaben darüber fehlen noch (vergl. L.-K. Jahrb. 1853. 567).

Bryonin.

Es wurde von Brandes und Firnhaber (Berzel. Jahrb. VI. 260) aus der Wurzel von Bryonia alba abgeschieden jedoch noch unrein. Später wollen es Fremy und Schwertfeger krystallinisch erhalten haben. Walz (Wittsteins Vierteljahrschr. VII. 550) bearbeitete diesen Gegenstand zuletzt und fand, dass das Bryonin in der Bryoniawurzel neben Harzen von einem krystallisirbaren Körper (Bryonitin) begleitet wird.

Zur Darstellung des Bryonins benutzte Walz die schon von Brandes und Firnhaber beobachtete Fällbarkeit durch Gerbsäure.

Man zieht die Wurzel mit heissem Alkohol von 0,830 spec. Gewicht aus; destillirt den Alkohol vom Auszug ab, trocknet den Rückstand auf dem Wasserbade, behandelt mit Wasser und fällt die wässrige Lösung mit Bleiessig.

Der Niederschlag enthält das Bryonitin neben wenig Bryonin, während in dem Filtrat die Hauptmenge des Bryonins mit wenig Bryonitin enthalten ist. Letzteres wird mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, eingedunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Das Bryonitin löst sich; aus dem Rückstand zieht man das Bryonin mit Wasser aus und fällt es mit Gerbsäure. Der pflasterartig zusammengehende Niederschlag von gerbsaurem Bryonin wird mit Bleioxyd zersetzt, das Bryonin mit heissem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung mit Thierkohle entfärbt, eingedunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol und Aether behandelt, wo dann das Bryonin rein zurückbleibt.

Um aus dem Bleiessigniederschlag den Rest von Bryonin zu erhalten, zersetzt man denselben mit Schwefelwasserstoff, dunstet die heiss filtrirte

Flüssigkeit ein, zieht den Rückstand mit Aether aus (worin sich das Bryonitin löst), behandelt den Rückstand mit Wasser und fällt aus der wässrigen Lösung das Bryonin mit Gerbsäure.

Aus den ätherischen Lösungen erhält man das Bryonitin durch Behandeln derselben mit Thierkohle, Abdestilliren des Aethers, Ausziehen des Rückstandes mit heissem Wasser und Erkaltenlassen, wo sich das Bryonitin in Krystallen ausscheidet. Walz.

Das Bryonin ist amorph, von bitterem Geschmack; löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zerfällt es in Zucker und eine gelbe harzige Masse, deren in Aether löslichen Theil Walz Bryoretin und den darin unlöslichen Hydrobryoretin nennt. Nach demselben entspricht das Bryonin der Formel $C^{96}H^{80}O^{38}$ und er glaubt die Spaltung desselben durch folgende Gleichung erklären zu können:

$$\underset{\text{Bryonin}}{C^{96}H^{80}O^{38}} + 4HO = \underset{\text{Bryoretin}}{C^{42}H^{35}O^{14}} + \underset{\text{Hydobryoretin}}{C^{42}H^{37}O^{16}} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}G^{12}O^{12}}$$

Die Gleichung verlangt 18,7 pC. Zucker, Walz fand 17,8 pC., jedoch wurden von den beiden anderen Spaltungsprodukten immer wechselnde Mengen erhalten, so dass die Gleichung erst noch der weiteren Bestätigung bedarf.

Weitere Angaben über die Eigenschaften des krystallisirbaren Bryonitins fehlen.

Xylostein.

Hübschmann (L—K. Jahrb. 1856. 691) hat aus den Beeren von Lonicera Xylosteum einen krystallisirbaren Stoff abgeschieden, den er Xylostein nennt.

Enz (Wittsteins V. Jahrschr. V. 196) erhielt diesen Körper ebenfalls und giebt an, dass derselbe durch Säure in der Wärme in Zucker und andere Produkte zerfalle.

Weitere Angaben darüber fehlen noch.

Santonin $C^{30}H^{18}O^{6}$ (Heldt).

Syn. Santonsäure.

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 790.
Calloud: Pharm. Centralbl. 1849. 413.
Schlimpert: Archiv. Pharm. (2) C. 151.
Heldt: L—K. Jahrb. 1848. 812.
Wilhelmy: ebendas. 1850. 176.
Lecocq: ebendas. 1852. 671.
Bertram: ebendas. 1853. 555.
Kossmann: Ann. Ch. et Phys. T. XXXVIII. 1860. 51.

Vorkommen. Das Santonin wurde gleichzeitig von Kahler und Alms in den Wurmsamen: (Blüthenköpfchen verschiedener Artemisiaarten

Persiens, Kleinasiens, des asiatischen Russlands etc.) entdeckt. Trommsdorff d. J. unterwarf es zuerst einer gründlichen chemischen Untersuchung. Von Liebig, Ettling, Laubenheimer und später von Heldt wurde es analysirt.

Darstellung.

1) Nach Trommsdorff. 4 Theile gröblich gepulverter Wurmsamen wird mit $1^1/_2$ Th. trocknem Aetzkalk gemischt und dreimal nach einander, jedesmal mit 16—20 Th. Branntwein von 0,93 bis 0,94 spec. Gew. bei Digestionswärme ausgezogen. Von den vereinigten Auszügen wird so viel abdestillirt, dass der Rückstand noch 12 bis 16 Th. beträgt. Letzterer wird filtrirt, das Filtrat, welches Santonin-Kalk enthält, bis zur Hälfte eingedampft, mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion vermischt und erkalten gelassen. Das Santonin setzt sich in federförmig gruppirten Krystallen ab, gemengt mit einem braunen Harze. Die Mutterlauge wird nach Entfernung der Krystalle verdunstet, hierauf mit Wasser vermischt, wodurch noch unreines Santonin gefällt wird. Beide erhaltenen Santoninmengen werden mit sehr kleinen Quantitäten kalten Weingeistes abgerieben, um das Harz mit dem geringsten Verluste an Santonin aufzulösen. Das ungelöst gebliebene Santonin wird auf einem Filter mit kalten und in kleinen Mengen aufgegossenen Weingeist so lange gewaschen, bis dieser farblos abtröpfelt. Das so gereinigte Santonin wird in der 8 bis 10fachen Menge siedenden Weingeistes gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und heiss filtrirt. Beim Abkühlen krystallisirt farbloses Santonin heraus, welches bei Abschluss des Lichtes gesammelt und getrocknet wird.

Die alkoholischen Waschflüssigkeiten enthalten noch Santonin gelöst. Man gewinnt dasselbe noch durch Abdestilliren des Weingeistes, Lösen des Rückstandes in warmer Kalilauge, Verdünnen mit der zehnfachen Menge Wasser und Ansäuern mit Essigsäure. Das Harz fällt augenblicklich nieder; das Santonin krystallisirt erst später aus der rasch filtrirten Flüssigkeit und wird durch Umkrystallisiren aus weingeistiger Lösung gereinigt (Trommsdorff).

2) Guillemette lässt den grob gepulverten Wurmsamen mit Wasser zu einem Brei anrühren, diesen nach 24stündigem Stehen auspressen und diese Operation noch einmal wiederholen. Das ausgepresste Wurmsamenpulver wird getrocknet, dann mit Weingeist von 89 pC. ausgezogen, der Weingeist abdestillirt, wo aus dem Rückstand beim Erkalten das Santonin herauskrystallisirt. Man trennt es mechanisch vom gleichzeitig mit ausgeschiedenen Harz und reinigt es durch Umkrystallisiren aus Weingeist.

3) Calloud.

a) Der Wurmsamen wird mit dünner Kalkmilch ausgekocht, die geklärte Abkochung filtrirt, mit Salzsäure schwach angesäuert und das nach 24 stündigen Stehen ausgeschiedene Santonin mit kaltem schwachen Wein-

geist gewaschen, dann in siedendem Weingeist gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt, liefert reine Krystalle von Santonin.

Die saure Mutterlauge giebt mit CaO, CO^2 fast neutralisirt, filtrirt und verdunstet noch etwas Santonin.

b) 10 Kilogramme Wurmsamen werden mit 80 Liter Wasser und 600 Grmm. Aetzkalk gekocht; die Abkochung geseiht und abgepresst und der Rückstand noch 2 mal so behandelt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden durch Absetzen geklärt, sodann auf 12 bis 10 Liter eingedunstet und mit Salzsäure angesäuert. Das nach 4 bis 5 Tagen herauskrystallisirte Santonin wird mit einem Liter heissem Wasser gewaschen, dann mit 50 Grmm. verdünnter Ammoniakflüssigkeit zusammengerieben, um die harzigen Theile zu lösen, jetzt mit kaltem Wasser gewaschen, in 3 Litern starken Weingeist gelöst, mit Thierkohle entfärbt, wo man aus der heiss filtrirten Lösung reines Santonin erhält.

Eigenschaften. Farblose, platte, sechsseitige Prismen; lange Blättchen; recktanguläre Tafeln oder federförmige Krystalle (Trommsdorff). Aus alkoholischer Lösung erhält man das Santonin in perlmutterglänzenden rhombischen Prismen, aus ätherischer Lösung in rhombischen Tafeln (Heldt). Es ist geruchlos, für sich von nur geringem bitteren Geschmack; in alkoholischer Lösung hingegen schmeckt es stark bitter. Das Santonin bedarf 4000 bis 5000 Th. kaltes Wasser zur Lösung; siedendes löst $^1/_{250}$.

In Weingeist ist es weit leichter löslich: 1 Th. Santonin braucht 43 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. bei 15° C, 12 Th. Weingeist von derselben Stärke bei 50° C. und 2,7 Th. bei 80° C.; 250 Th. Branntwein von 0,93 spec. Gew. und 10 Th. desselben bei 84° C. Kalter Aether löst $^1/_{75}$ und siedender $^1/_{42}$ Santonin. Auch in ätherischen und fetten Oelen ist es löslich. Die Lösungen reagiren neutral (Trommsdorff); die alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier (Liebig). Spec. Gew. 1,247 bei 21° C. Im Dunklen aufbewahrt bleibt das Santanin farblos, dem Lichte ausgesetzt färbt es sich in wenigen Minuten gelb unter Zerspringen der Krystalle, ohne sich dabei in seiner Zusammensetzung zu ändern. Bei 135° bis 136° C. schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, ohne Gewichtsverlust zu erleiden; beim Erkalten erstarrt es krystallinisch. Einige Grad über 136° C. erhitzt, sublimirt es ohne Zersetzung, und unter Bildung eines dicken weissen Rauches, in Nadeln; höher erhitzt, erhält man ein krystallinisches Sublimat, welches nicht mehr Santonin ist und mit Alkali eine intensiv rothe Farbe annimmt. An der Luft erhitzt, entzündet sich das Santonin und verbrennt mit leuchtender, russender Flamme.

Conc. Essigsäure löst das Santonin reichlich auf, beim Verdunsten scheidet es sich wieder rein ab. Conc. Schwefelsäure löst es ohne Färbung, Wasser scheidet es daraus wieder unverändert ab [1]);

---

1) Nach Kossmann soll sich das Santonin beim vierstündigen Kochen mit ver-

conc. Salpetersäure (1,35 spec. Gew.) verändert das Santonin bei gelinder Wärme nicht, kocht man es aber längere Zeit damit, so wird es in eine durch Wasser fällbare bittere Substanz verwandelt (Trommsdorff); als Endprodukt dieser Einwirkung entsteht Oxalsäure (Heldt).

Gerbsäure fällt das Santonin aus siedend gesättigter Lösung gelblich; der Niederschlag ist in Weingeist löslich.

Mit Basen vereinigt sich das Santonin mit einer bestimmten aber schwachen Verwandtschaft. Die meisten dieser salzartigen Verbindungen sind bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich. Die gesättigten Lösungen werden beim Kochen zersetzt unter Trennung in Base und Santonin (Trommsdorff). Die santonsauren Salze werden durch das Licht nicht verändert (Heldt).

Santonsaures Kali. Man erhält es am besten durch Lösen des Santonins in einer überschüssigen siedenden Lösung von kohlens. Kali, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol. Beim Verdunsten der alkoholischen Läsung bleibt santonsaures Kali als eine gelblichweisse, undeutlich krystallinische, leicht zerfliessliche Masse zurück. Es reagirt alkalisch; in Wasser gelöst und gekocht zersetzt es sich in Santonin und Kali, ersteres krystallisirt beim Erkalten frei heraus.

Wird Santonin mit Kali und schwachem Weingeist behandelt, so färbt sich die Flüssigkeit während des Auflösens karminroth. Diese Färbung verschwindet sobald die Verbindung erfolgt ist. Auch andere Basen bringen diese vorübergehende Färbung hervor, doch aber nie ohne Beihülfe von Weingeist (Trommsdorff). Gelb gewordenes Santonin gibt diese rothe Färbung nicht, es tritt statt derselben eine intensiv gelbe Farbe auf; auf Zusatz von Salzsäure verschwindet letztere und es scheidet sich farbloses Santonin aus.

Beim Erhitzen des Santonins mit trocknem Kalihydrat bis zum Schmelzen des Gemisches tritt gleichfalls rothe Färbung ein; Wasserzusatz macht letztere wieder verschwinden, Heldt glaubt daher, dass die Farbenerscheinung auf einer Wasserentziehung beruhe.

Santonsaures Natron NaO, $C^{30}H^{18}O^{6} + 8HO$. Man erhält es analog dem Kalisalz.

Rhombische Krystalle, farblos; bei 100° C. verliert es 7 Atome HO, erst bei höherer Temperatur geht das 8. Atom Krystallwasser hinweg und es bleibt eine karminrothe Verbindung, die begierig Wasser aufnimmt und wieder farblos wird.

Santonsaurer Kalk CaO, $C^{30}H^{18}O^{6} + HO$ (bei 100° C. getrocknet). Man erhält diese Verbindung durch Digestion von Kalkhydrat mit

---

dünnter Schwefelsäure in Santoniretin und Zucker spalten. Das Santoniretin bilde gelbe harzige Schuppen, geschmacklos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Weitere Versuche sind erst noch abzuwarten.

weingeistiger Santoninlösung bis zum Verschwinden der rothen Farbe, Filtriren, Verdunsten bei 30° C., Ausziehen des Rückstandes mit Wasser von 80° C und Verdunsten bei derselben Temperatur, wo diese Kalkverbindung in weissen seidenglänzenden Krystallen anschiesst.

Durch Wechselzersetzung des santonsauren Natrons mit anderen Metalloxydsalzen erhält man die übrigen Verbindungen.

Santonsaurer Baryt BaO, $C^{30}H^{18}O^{6} + 2HO$ (bei 100° C. getrocknet); santons. Talkerde, löslich in Wasser; santons. Eisenoxydul, weiss; santons. Eisenoxyd isabellgelb, unlöslich; santons. Thonerde weisser Niederschlag; santons. Bleioxyd PbO, $C^{30}H^{18}O^{6}$ seidenglänzende farblose Nadeln, etwas löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol; santons. Silberoxyd weiss, in Wasser und Alkohol etwas löslich.

Das Santonin wirkt entschieden wurmtreibend. Einige wollen auch in dem widrigriechenden ätherischen Oele des Wurmsamens ein wurmtreibendes Mittel sehen.

Die Zusammensetzung des Wurmsamenöles ist $C^{10}H^{8}O$ und vielleicht beruht die Santoninbildung auf einer Oxydation und gleichzeitigen Wasserentziehung derselben, analog der Aldehydsäure-Bildung (Ludwig).

II. Unterabtheilung. Bitterstoffe von unbekannter Natur.

Bittere Stoffe pflanzlichen Ursprungs über deren chemischen Charakter noch nähere Angaben fehlen.

1. Gruppe. Krystallisirbare.

A. Neutrale.

a) Farblose.

Lactucin $C^{22}H^{14}O^{8}$.

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 809.
Aubergier: Berzel. Jahrb. XXIV. 522.
H. Ludwig: Archiv Ph. L. 1—19 und 129—140.
Kr: ebend. (2) CV. 3.

Vorkommen. Das Lactucin findet sich in dem Milchsaft von Lactuca virosa und sativa (und wahrscheinlich auch noch in anderen Lactuca-Arten), neben dem wachsartigen, geschmacklosen Lactucerin.

Es wurde von Buchner zuerst aus dem Lactucarium (eingetrockneter Milchsaft obiger Pflanzen) abgeschieden, jedoch noch amorph. Walz schied es aus frischem Milchsaft zuerst krystallinisch ab. Aubergier sowie H. Ludwig untersuchten es näher, nach letzterem wird es begleitet

von einer stark bitter schmeckenden Säure (Lactucasäure). In dem Lactucarium wird es ferner noch begleitet von einem amorphen, höchst bitteren, fast neutralen Körper, den Lactucopikrin.

Darstellung. 1) Das Lactucarium wird mit Alkohol ausgezogen, der Auszug bis zur Extraktdicke eingedunstet, mehremal mit der 5fachen Menge Aether behandelt, wo sich beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung das Lactucin in weissen Scheiben eindunstet. Aubergier.

2) Gepulvertes deutsches Lactucarium wird mit seinem gleichen Gewicht heissen Wassers übergossen. Nach dem Erkalten das Flüssige abgepresst, der Rückstand noch mit wenig kaltem Wasser angerührt und nochmals ausgepresst.

Das so von Säuren ($\overline{\text{O}}$) befreite Lactucarium wird nun wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, bis der Rückstand nicht mehr bitter schmeckt. Die vereinigten Auszüge werden auf dem Wasserbade eingedunstet, wobei sich zuletzt ein brauner harziger Körper ausscheidet, ein Gemisch von Lactucin, Lactucopikrin und Lactucasäure, nebst einer kleinen Menge Lactucerin. Derselbe wird gesammelt in viel heissem Wasser gelöst und mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag enthält Lactucasäure an Blei gebunden, das Filtrat Lactucin und Lactucopikrin. Aus letzterem entfernt man das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff und dunstet die heiss filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade langsam ein.

Das Lactucin scheidet sich in Form von runden Anhäufungen aus, während das Lactucopikrin in der Mutterlauge bleibt. Durch Auflösen des noch gefärbten Lactucins in verdünntem Weingeist, Entfärben der Lösung mit Thierkohle und langsamen Verdunstenlassen der heiss filtrirten Flüssigkeit erhält man dasselbe rein.

Die Ausbeute an Lactucin ist sehr verschieden, sie hängt ganz von der Beschaffenheit des Lactucariums ab. Das Einemal erhielt ich aus deutschem Lactucarium 0,3 pC., ein andermal aber nur halb so viel.

Eigenschaften. Das Lactucin krystallisirt in perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Schüppchen. Aus sehr wasserreicher weingeistiger Lösung erhält man es in vollkommen ausgebildeten rhombischen Tafeln, hingegen aus rein wässeriger Lösung in Farrenkraut ähnlichen Vegetationen, deren Verzweigungen aus lauter glänzenden Blättchen zusammengesetzt sind. Es schmeckt stark und rein bitter, ist vollkommen neutral. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, stärker erhitzt wird es zersetzt. Leicht löslich in Weingeist, weniger leicht in siedendem Wasser; kaltes Wasser und Aether greifen es nur wenig an.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte farblos auf, beim vorsichtigen Erwärmen tritt schön kirschrothe Färbung ein. Ebenso verhält sich Salpetersäure, die farblose Lösung wird beim Erwärmen aber nur schwach gelb gefärbt. Concentr. Salzsäure wirkt in der Kälte nicht merklich auf Lactucin, beim Erwärmen löst es sich darin,

farblos; beim Kochen färbt sich diese Lösung rothgelb unter Abscheidung brauner harziger Flocken.

Aetzende Alkalien und Kalkwasser färben die wässrige Lactucinlösung (besonders beim längeren Stehen an der Luft) schön weinroth, beim Erhitzen tritt Bräunung ein.

Die ammoniakalische salpetersaure Silberoxyd- so wie die kalische Kupferoxydlösung werden von dem Lactucin leicht reducirt, letztere schon theilweise in der Kälte.

Das Lactucin ist keine gepaarte Zuckerverbindung.

Lactucopikrin. Das Lactucin in dem Lactucarium begleitende bittere amorphe Substanz.

Man erhält es aus der Mutterlauge bei der Lactucinabscheidung nach der zuletzt angegebenen Methode, indem man dieselbe mehremal mit Aether behandelt, welcher die letzten Reste von Lactucin und Lactucerin löst, während das Lactucopikrin zurückbleibt.

Braune, amorphe, sehr bittere Masse, von äusserst schwach saurer Reaction. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, durch Bleiessig nicht fällbar.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{44}H^{32}O^{21}$. Es wäre somit als Lactucin anzusehen, welches durch Aufnahme von HO und O in den amorphen Zustand übergegangen und dadurch in kaltem Wasser leicht löslich geworden ist.

$$\underset{\text{2 Atome Lactucin}}{2(C^{22}H^{14}O^{8})} + 4HO + O = \underset{\text{Lactucopikrin.}}{C^{44}H^{32}O^{21}}$$

Das Lactucopikrin steht wahrscheinlich in naher Beziehung zu der von H. Ludwig beschriebenen Lactucasäure. Letztere entsteht vielleicht durch weitere Oxydation, aus der ersteren; dampft man nämlich eine wässrige Lactucopikrinlösung bei Zutritt der Luft ein, so gibt der in Wasser wieder gelöste Rückstand mit Bleiessig eine Fällung.

Die leichte Zersetzbarkeit des Lactucins durch Alkalien, die reducirende Wirkung desselben auf Silbersalpeter und die Entstehung von sauren Körpern aus demselben lassen auf aldehydartige Natur schliessen.

Cocculin oder Pikrotoxin.

$C^{12}H^{7}O^{5}$ (Pelletier und Couerbe).

$C^{10}H^{6}O^{4}$ (Oppermann; Rengault).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 876.
Bouchardat u. Boudet: L—K. Jahrb. 1853. 193.
H. Ludwig: ebendas. 1855. 699.
G. Becker: ebendas. 1856. 680.

Vorkommen. Es wurde von Bolley in den Kockelskörnern (Samen von Menispermum Cocculus L.) gefunden, deren giftiger Bestandtheil

es ist. Darin ist es nur in den Kernen, nicht in den Schalen enthalten, welche letztere das basische Menispermin enthalten.

Darstellung. 1) Die von den Schalen befreiten und zerstossenen Kockelskörner werden mit heissem Weingeist ausgezogen, vom Auszug der Weingeist abdestillirt, der Rückstand zur Extraktdicke gebracht und letzteres mit siedendem Wasser ausgezogen. Die heisse wässrige Lösung wird mit etwas Salzsäure versetzt und erkalten gelassen, wo das Cocculin heraus krystallisirt. Pelletier und Couerbe.

2) Die geschälten Kockelskörner werden durch Auspressen vom fetten Oel befreit und der Pressrückstand mit Weingeist ausgezogen. Der Weingeist wird abdestillirt, der Rückstand zum Extrakt gebracht und letzteres mit Wasser ausgekocht. Von einem Rest fetten Oeles getrennt, gibt die wässrige Abkochung beim Stehen in der Wärme Krystalle von Cocculin, die durch Umkrystallisiren aus wässrig - weingeistiger Lösung gereinigt werden.

16 Unzen Kockelskörner geben 2 Drachmen (1,5 pC.) Cocculin. Wittstock.

Eigenschaften. Das Cocculin krystallisirt in farblosen Nadeln und durchsichtigen Blättchen. Es ist geruchlos, von äusserst bitterem Geschmack; nicht flüchtig und zersetzt sich bei höheren Temperaturen vollständig. Reagirt neutral (nach Pelletier und Couërbe schwach sauer).

Löslich in 150 Th. kaltem Wasser (bei 14° C.) und 25 Th. siedendem; kochender Weingeist löst 0,33 Gewichtstheile Cocculin; siedender Aether 0,4 Theile.

Von verdünnten Säuren wird es leichter als vom Wasser aufgenommen, aus diesen Lösungen krystallisirt es unverändert wieder heraus. Aus einer mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung nimmt Aether das Cocculin reichlich auf (Ludwig und Günkel).

Verdünnte wässrige Alkalien lösen das Cocculin reichlich auf, aber ohne ihre alkalische Reaktion zu verlieren, Säuren fällen es daraus wieder. Aether nimmt aus der alkalischen Cocculinlösung nicht bemerkbare Mengen davon auf (v. Pöllnitz). Concentrirte Lösungen von Alkalien zersetzen das Cocculin unter Bildung einer orangegelben Verbindung, aus welchen Säuren ein braunes Pulver fällen.

Concentrirte Schwefelsäure verändert das Cocculin anfangs nicht, nach längerem Einwirken färbt sich das Gemisch gelb, dann safranroth. Bei der geringsten Erwärmung tritt Verkohlung ein. Mit Salpetersäure liefert das Cocculin Oxalsäure.

Es reducirt die kalische Kupferoxydlösung zu Oxydul; bildet aber beim Kochen mit Säuren oder Alkalien keinen Zucker.

Nach Privatmittheilung von H. Reich geht das Cocculin bei Behandlung mit Bleihyperoxyd in eine Säure über. Näheres darüber ist zur Zeit noch nicht bekannt. Es scheint aber sonach aldehydartige Eigenschaften zu besitzen.

Innerlich genommen wirkt das Cocculin giftig.

Olivil $C^{28}H^{18}O^{10} + 2HO$ (Sabero).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 838.
Sabero: Berzel. Jahrb. XXVI. 710.

Vorkommen. Dem Stamm des wildwachsenden Olivenbaums (Olea europaea) des südlichen Italiens und der Insel Sardinien entquillt ein harzartiger Saft, welcher unter dem Namen Olivengummi in den Handel kommt. Aus diesem Gummi schied Pelletier zuerst eine krystallinische Substanz ab, welche er Olivil nannte. Sabero unterwarf dieses Olivil später einer gründlichen Untersuchung. Nach letzterem enthält das Olivengummi folgende Bestandtheile:

1) ein in Aether und heissem Alkohol lösliches Harz;
2) ein in Aether wenig lösliches, aber in kaltem Alkohol leicht lösliches Harz;
3) eine gummiartige Substanz und
4) Olivil.

Pelletier will in dem Olivengummi auch Benzoësäure gefunden haben, was jedoch Sabero nicht bestätigen konnte.

Darstellung. 1) Das Olivengummi wird mit Weingeist ausgezogen, beim Verdunsten des Auszugs an der Luft krystallisirt das Olivil heraus. Durch Aether befreit man dasselbe von anhängendem Harz und durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es rein. Pelletier.

2) Das freie gepulverte Olivengummi wird wiederholt mit Aether ausgezogen; der Rückstand mit siedendem Alkohol behandelt und der Auszug heiss filtrirt. Beim Erkalten erstarrt das Filtrat zu einem Krystallbrei von Olivil. Man presst die Krystalle ab, wäscht sie mit kaltem Alkohol und krystallisirt sie aus heissem um. Sabero.

Eigenschaften. Weisse sternförmig gruppirte Nadeln, geruchlos, von bitter-süsslichem Geschmack, neutral. Bei 118 — 120° C. schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen harzähnlichen Masse, letztere schmilzt jetzt schon bei 70° C. Es scheint also durch das Schmelzen in eine andere Modifikation übergegangen zu sein. In dieser Beziehung hat das Olivil Aehnlichkeit mit dem Zucker, der Schleimsäure und der Lithofellinsäure. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zersetzt sich das Olivil und entwickelt dabei stark sauer reagirende Dämpfe.

Siedender Alkohol scheint das Olivil in jedem Verhältniss aufzulösen, beim raschen Erkalten der gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich in Gestalt stärkemehlartiger Körner aus, bei langsamer Abkühlung erhält man durchsichtige Nadeln.

Wasser löst es besonders in der Wärme. Nur noch harzhaltiges Olivil trübt sich beim Erkalten der wässrigen Lösung. Besonders bei 70° C. krystallisirt das Olivil aus wässriger Lösung sehr gut; die Krystalle

enthalten 2 Atome Wasser, wovon in luftleerem Raume 1 Atom hinweggeht (Sabero). Erwärmt man Wasser, worin ein Ueberschuss von Olivil suspendirt ist, auf 70° C., so schmilzt der sich nicht lösende Theil und setzt sich auf dem Boden des Gefässes ab; beim Erkalten erstarrt das Geschmolzene zu einer krystallinischen Masse.

Aether löst das Olivil nur in geringer Menge, beim Verdunsten der Lösung erhält man keine Krystalle. Alkalien lösen es leicht; die Auflösung in Kalilauge ist anfangs gelb, später wird sie blassgrün, endlich braun. Säuren fällen aus dieser braunen Lösung einen Körper, der sich nur wenig in Wasser löst, aber leicht in Aether und Alkohol.

Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure sind ohne merkliche Einwirkung auf das Olivil; Salpetersäure oxydirt es heftig, wobei die Flüssigkeit eine tief rothgelbe Farbe annimmt, selbst sehr schwache Salpetersäure bringt in einer verdünnten Olivillösung diese Farbenerscheinung noch hervor. Als Produkte der Einwirkung von NO^5 treten Blausäure und Oxalsäure auf. Sabero erhielt 3,6 pC. HCy und 2,6 pC. $\overline{O}$. Das Olivil reducirt die salpetersaure Silberoxyd- und Chlorgoldlösung. Bleiessig fällt es weiss 3 PbO, $C^{28}H^{18}O^{10}$; salpeters. Bleioxyd nebst Ammoniak 2 PbO, $C^{28}H^{18}O^{10}$

Olivirutin. Dieser Körper entsteht: 1) Wenn eine conc. wässrige Olivillösung mit conc. Schwefelsäure zusammengebracht wird. Es scheiden sich anfangs blassrothe Flocken aus, die immer röther werden, je mehr man Schwefelsäure hinzufügt und sich endlich mit blutrother Farbe in der Säure lösen, woraus Wasser das Olivirutin mit derselben Farbe fällt.

2) Wenn man über Olivil salzsaures Gas leitet. Das Olivil färbt sich grün und geht dann beim Erwärmen in das rothe Olivirutin über.

3) Rauchende Salzsäure löst das Olivil mit schwarzgrüner Farbe; erwärmt man diese Lösung auf dem Wasserbade, so scheiden sich dunkelrothe Flocken von Olivirutin aus.

Das Olivirutin löst sich in Alkohol, Wasser scheidet es aus dieser Lösung wieder ab. In Ammoniak löst es sich mit schön violetter Farbe. Die alkoholische Olivirutinlösung wird durch Bleiessig gefällt, durch Kalk- und Baryt-Salze erst auf Zusatz von Ammoniak.

Die Zusammensetzung des Olivirutins nähert sich der Formel $C^{28}H^{16}O^{8}$, es unterscheidet sich sonach durch ein Minus von 2 HO von Olivil. Sabero.

Pyroolivilsäure HO, $C^{20}H^{12}O^{4}$. Diese Säure bildet sich, wenn Olivil der trocknen Destillation unterworfen wird, unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Kohle.

$$C^{28}H^{18}O^{10} = C^{20}H^{13}O^{5} + 8\,C + 5\,HO.$$

Farbloses Oel, schwerer als Wasser, von dem Geruch und Geschmack des Nelkenöls. Wenig löslich in Wasser, ertheilt aber demselben säure Reaktion und die Eigenschaft durch Bleiessig gefällt zu werden. Aether und Alkohol lösen die Pyroolivilsäure leicht auf; aus letzterer Lösung scheidet Wasser den grössten Theil der Säure wieder ab. Bei 200° C. siedet sie. An der Luft färbt sie sich rothbraun; von Kalilauge wird sie aufgelöst, die Lösung zersetzt sich aber bald an der Luft.

Mit Salpetersäure bildet die Pyroolivilsäure ein Harz und Pikrinsäure. Salpetersaures Silberoxyd wird von derselben zu metallischem Silber reducirt.

Ihr Bleisalz entspricht der Formel 2PbO, $C^{20}H^{12}O^{4}$.

Die Pyroolivilsäure hat mit der Nelkensäure gleiche Zusammensetzung.

Sabero.

Absynthiin $C^{40}H^{28}O^{8} + HO$.

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 762.
Luck: Ann. Ch. Ph. LXXVIII. 87.

Vorkommen. Das Absynthiin macht den bitteren Bestandtheil des Wermuths (Artemisia absynthium) aus.

Caventou und Leonardi beschäftigten sich zuerst mit der Abscheidung desselben, erhielten es jedoch nicht rein. Mein und später Luck scheinen es reiner abgeschieden zu haben, jedoch noch gefärbt und von saurer Reaktion. Luck gibt seinem Absynthiin die Formel $C^{16}H^{10}O^{4} + HO$ und fand für dessen Bleiverbindung 3PbO, 2($C^{16}H^{10}O^{4}$).

Von mir wurde das Absynthiin rein weiss und neutral abgeschieden, wobei seine Fällbarkeit durch Gerbsäure benutzt wurde.

In dem Wermuth befinden sich neben dem Absynthiin zwei Oele: ein Kohlenwasserstoff das Cymen $C^{20}H^{14}$ und ein sauerstoffhaltiges Oel, welches die Zusammensetzung des Laurineenkamphers $C^{20}H^{16}O^{2}$ besitzt. Es scheinen diese Oele zu dem Absynthiin in naher Beziehung zu stehen. Für das Luck'sche Absynthiin lässt sich nämlich die Formel $C^{20}H^{13}O^{5} + HO$ berechnen; die Bleiverbindung entspräche dann der besseren Formel 2PbO, $C^{20}H^{13}O^{5} + HO$.

Das neutrale Absynthiin kann man dann als eine Verbindung von $C^{20}H^{15}O^{3} + C^{20}H^{13}O^{5} + HO$ oder als Aldehyd $2(C^{20}H^{14}O^{4}) + HO$ betrachten; einer salzartigen Verbindung, deren positiver Bestandtheil $C^{20}H^{15}O^{3}$ möglicherweise das Absynthiin in reinster Form darstellt und dessen Bildung aus dem Wermuthöl $C^{20}H^{16}O^{2}$ abzuleiten sei. Verbunden ist dieser Körper mit einer bitteren Säure $C^{20}H^{14}O^{6}$, dem Luck'schen Absynthiin.

Darstellung. Wie bei dem Menyanthin. Das rohe Absynthiin, wie es durch Zersetzen der gerbsauren Verbindung mittelst Bleioxyd,

Ausziehen mit heissem Alkohol und Abdestilliren des letzteren erhalten wird, stellt eine grünlich-braune, harzige Masse dar, die bald eine körnige Beschaffenheit annimmt. Man löst das rohe Absynthiin in Alkohol, kocht die Lösung mit reiner Thierkohle, filtrirt heiss und setzt zu dem Filtrat etwas Wasser. Beim langsamen Verdunsten scheidet sich das Absynthiin als schwach gelblich gefärbte ölige Tropfen aus, die nach und nach eine undeutlich körnig-kryllinische Beschaffenheit annehmen.

Zur völligen Reinigung löst man das so erhaltene Absynthiin in reinem Aether. Es wird dadurch eine kleine Menge einer bräunlich gefärbten Substanz entfernt. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt das Absynthiin rein zurück.

Die von Mein und Luck angegebenen Abscheidungsmethoden gründen sich auf die Darstellung eines wässrigen oder weingeistigen Extraktes des Wermuths. Aus letzterem wird das Absynthiin mit Aether ausgezogen. Noch beigemengtes Harz entfernt Mein aus so gewonnenem Absynthiin, durch Auflösen desselben in Alkohol und Vermischen der Lösung mit Wasser bis zur Trübung, wodurch das Harz abgeschieden wird, während das Absynthiin in Lösung bleibt und beim Eindunsten erhalten wird.

Luck entfernt das Harz durch Behandeln des aus der ätherischen Lösung erhaltenen Absynthiins mit ammoniakalischem Wasser. Das Harz löst sich, während das Absynthiin zurückbleibt[1]).

Eigenschaften. Aus wasserhaltiger alkoholischer Lösung scheidet sich das Absynthiin in Form von nur schwach gefärbten öligen Tropfen ab, die nach und nach erhärten, wobei sie sich mit einer hellen Kruste überziehen und eine undeutlich körnig-krystallinische Beschaffenheit annehmen.

Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt es als eine durchsichtige, beinahe farblose Masse zurück, die während des Austrocknens undurchsichtig wird und sich dann zu einem völlig farblosen, luftbeständigen Pulver zerreiben lässt. Es ist absolut neutral, schmeckt intensiv bitter, mit dem dem Wermuth eigenthümlichen Nachgeschmack. Es riecht angenehm aromatisch, an Wermuth erinnernd.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, heisses löst es in geringer Menge, ein Ueberschuss von Absynthiin schmilzt dabei zu durchsichtigen öligen Tröpfchen. Alkohol und Aether lösen es leicht auf. Die alkoholische Lösung wird durch Wasserzusatz getrübt und nach und nach setzt sich ein Theil des Absynthiins in weissen Flocken ab.

Bei 115° C. ballt das Absynthiinpulver zusammen und wird durchsichtig, zwischen 120 und 125° C. schmilzt es. Stärker erhitzt wird es

1) Dieses Verfahren ist jedenfalls verwerflich, da solche (aldehydartige) Körper durch Einwirkung von Alkalien äusserst leicht verändert werden.

zersetzt unter Entwicklung scharfer beissender Dämpfe. Es verbrennt vollständig, mit Natronkalk geglüht entwickelt es kein Ammoniak.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Absynthiin anfangs mit bräunlicher Farbe auf, diese geht aber bald in grünlich-blau über. Lässt man jetzt einige Tropfen Wasser hinzufallen, so erhält man eine prachtvolle dunkelblaue Flüssigkeit. Auf grösseren Zusatz von Wasser schwindet die blaue Farbe und es scheiden sich grauliche Flocken aus. Fügt man zu einer alkoholischen Absynthiinlösung ein gleiches Volumen conc. Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit braunroth, setzt man nun einige Tropfen Wasser hinzu, so erhält man eine herrlich violette Flüssigkeit.

Kocht man das Absynthiin mit verdünnter Schwefelsäure, so wird es in ein braunes Harz verwandelt, während die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe annimmt, die bei auffallendem Lichte prächtig gelbgrün schillert. Die saure Flüssigkeit reducirt die kalische Kupferoxydlösung nicht. Conc. Salpetersäure greift das Absynthiin nicht an, beim Erwärmen wird es zerstört. Conc. Salzsäure löst es farblos auf, beim Erhitzen bräunt sich die Lösung unter gleichzeitiger Trübung. Zukker wird dabei nicht gebildet.

Kalilauge löst das Absynthiin mit braunrother Farbe, Salzsäure fällt aus dieser Lösung nichts. Die salzsaure Flüssigkeit zeigt bei auffallendem Lichte einen gelbgrünen Schiller. Aehnlich verhält sich Ammoniak. Setzt man zu der ammoniakalischen Absynthiinlösung Salzsäure, so scheidet sich etwas Absynthiin aus, löst sich aber in überschüssiger Salzsäure wieder mit rosenrother Farbe. Erhitzt man letztere Lösung zum Sieden, so färbt sie sich braunroth und zeigt dann bei auffallendem Lichte den gelb-grünen Schiller.

Von Metallsalzen wird das Absynthiin nicht gefällt. Die ammoniakalische salpetersaure Silberoxydlösung reducirt es beim Kochen zu metallischem Silber.

Gerbsaures Absynthiin. Fügt man zu einer alkoholischen Absynthiinlösung so viel Wasser, bis eben Trübung eintritt, so bringt dann Gerbsäure einen rein weissen, beim Umrühren pflasterartig zusammengehenden Niederschlag, von gerbsaurem Absynthiin hervor. Getrocknet stellt letzteres eine spröde, grauliche, leicht zerreibliche Masse dar. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in verdünntem Weingeist, aber leicht in Alkohol. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel

$$C^{58}H^{39}O^{23} = C^{40}H^{29}O^{9} + C^{18}H^{8}O^{12} + 2\,HO.$$

Marrubiin.

Mein u. Harms: Archiv Pharmac. (2). 83. 144.

Vorkommen. Das Marrubiin ist der Bitterstoff des weissen Andorns (Marrubium vulgare).

Mein schied es zuerst ab und Harms gibt einige Eigenschaften des von Mein abgeschiedenen Marrubiins an. Von mir wurde es näher untersucht.

Darstellung. Blätter und Stengel des weissen Andorns (am besten im frischen Zustande) werden wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, die vereinigten Auszüge auf dem Wasserbade concentrirt und mit gekörnter Knochenkohle digerirt, bis letztere alles Bittere aufgenommen hat. Die Kohle wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und ihr der Bitterstoff mittelst heissem Alkohol entzogen. Durch Destillation entfernt man den Alkohol; der Destillationsrückstand wird auf dem Wasserbade noch so lange erwärmt, bis aller Weingeist verdunstet ist und aus der rückständigen Masse das Marrubiin mittelst Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung und längerem Stehen des erhaltenen Syrup an einem kühlen Orte schiesst das Marrubiin in Krystallen an. Durch Anrühren der Masse portionsweisse mit wenig Aether, trennt man die Krystalle von der Mutterlauge.

Die Ausbeute an krystallinischem Marrubiin ist gering. Die Mutterlauge stellt nach dem Trocknen eine amorphe, harzartige Masse dar, deren Eigenschaften im Wesentlichen mit dem krystallisirten Marrubiin übereinstimmen, sie kann als ein Veränderungsprodukt des Ersteren angesehen werden. Behandelt man die Mutterlauge mit Schwefelkohlenstoff, so erhält man aus derselben in der Regel noch etwas krystallinisches Marrubiin.

Eigenschaften. Das Marrubiin nährt sich in seinen Eigenschaften etwas dem Cumarin.

Aus ätherischer Lösung krystallisirt das Marrubiin in rhombischen Tafeln oder in dicken, durchsichtigen, vierseitigen Zwillingskrystallen, aus weingeistiger krystallisirt es nadelförmig. Die Krystalle sind hart und knirschen zwischen den Zähnen.

Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es zu einem farblosen Liquidum, stärker erhitzt entwickelt es weisse Dämpfe von stechend-reizendem Geruch, es verbrennt vollständig. Im Röhrchen erhitzt destillirt es in öligen Tropfen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, dabei entwickelt es einen stechenden an Senföl erinnernden Geruch.

Bei 160° C. schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer schönen strahlig krystallinischen Masse. Alkohol und Aether lösen es leicht auf, die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter, hinterher etwas kratzend und reagirt neutral.

Kaltes Wasser greift das Marrubiin fast gar nicht an, heisses nur wenig, das gelöste Marrubiin ertheilt aber demselben einen stark bitteren Geschmack. Fügt man zu einer alkoholischen Marrubiinlösung Wasser, so trübt sich dieselbe milchig von ausgeschiedenem Marrubiin, setzt man jetzt einige Tropfen Alkohol hinzu, so scheidet sich das Marrubiin krystallinisch (in Nadeln) aus.

Concentr. Schwefelsäure löst das Marrubiin rasch mit braungelber Farbe; bei Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe wieder unter Abscheidung graulicher Flocken. Conc. Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an, beim Erwärmen löst es sich mit gelblicher Farbe; conc. Salzsäure wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme auf das Marrubiin ein, ebenso wenig die Alkalien. Es reducirt die ammoniakalische salpetersaure Silberoxydlösung beim längeren Kochen; Eisenchlorid bringt keine Veränderung hervor; von Metallsalzen und Gerbsäure wird es nicht gefällt.

Antiarin $C^{14}H^{10}O^{5} + 2HO$ (Mulder).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 767.
E. Mayer: Ann Ch. Ph. XCIV. 250.

Vorkommen. Das Antiarin bildet den höchst giftigen, krystallisirbaren Bitterstoff des Upas antiar, des Pfeilgiftes der Dryaken (Ureinwohner von Borneo), Batakker (Ureinwohner von Sumatra) und Alifuren (Ureinwohner von Celebes und den Molucken). Lechenoult berichtet von zwei Sorten Upasgift, die er von verschiedenen Pflanzen ableitet:

1) Upas tjoeté von Strychnos Tjoeté, welches nach Pelletier und Caventou die Form eines harten Extraktes besitzt, in Masse dunkelbraun aussieht und in dünnen Lagen eine gelbliche Farbe hat. Es schmeckt in hohem Grade bitter und enthält als giftigen Bestandtheil ein Strychninsalz. Der Strychningehalt dieses Giftes erklärt die Symptome des Tetanus bei den durch dasselbe Vergifteten.
2) Upas antiar von Antiaris toxicaria, dieses bildet nach Pelletier und Caventou eine feste rothbraune Masse von Wachsconsistenz, schmeckt äusserst bitter, hintennach scharf und bewirkt ein Gefühl der Erstarrung auf der Zunge und im Schlunde.

Mulder fand in einem von Blume auf Java gesammelten Antiargift 16 pC. Eiweiss, 12 pC. Gummi, 21 pC. Harz, 7 pC. Myricin, 6 pC. Zucker, 44 pC. extraktartige Substanzen, 3,6 pC. Antiarin.

Die neusten Angaben über das Upasgift sind von E. Mayer, jedoch enthalten dieselben keine chemischen Untersuchungen. Er führt an, dass in der malayischen und javanischen Sprache Upas jedes Pflanzengift bezeichne. Radjom thierisches und Warangan mineralisches Gift; Pohon Upas heisst Giftbaum, von welchen zwei Sorten Upas tjoeté und Upas antiar zur Bereitung des Pfeils oder Wurflanzengiftes dienen. Nach demselben ist das Upasgift in Bambusröhren eingeschlossen, stellt eine dunkelschwarzbräunliche Latwerge dar, von klebrig zäher Beschaffenheit, welche zu einer spröden schwarzen Kruste eintrocknet.

Darstellung. Man erhält des Antiarin durch Ausziehen des Upas antiar mit Weingeist. Der weingeistige Auszug wird mit Wasser verdünnt, wodurch Harz und Myricin entfernt werden und das Filtrat

zum Syrup eingedunstet, aus welchem sich das Antiarin krystallinisch abscheidet. Mulder.

Eigenschaften. Feine weisse Schuppen; geruchlos, specifisch schwerer als Wasser, völlig neutral. Bei 112° C. verliert es sein Krystallwasser (2 Atome); bei 225° C. schmilzt es und beginnt bei 245° C. sich zu zersetzen. Es löst sich in 251 Th. Wasser von 22° C., in 27 Th. siedendem, in 70 Th. Alkohol und 2800 Th. Aether. Auch verdünnte Säuren und Alkalien lösen es auf. Conc. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es ohne sichtbare Veränderung.

1 Milligramm Antiarin bei einem Hunde oder Kaninchen auf eine Wunde gebracht, tödtet das Thier innerhalb 10—15 Minuten. Mulder.

Cnicin $C^{28}H^{18}O^{10}$ (Scribe).

Löwig: organ. Ch 2. Aufl. 803.

Vorkommen. Findet sich in der Centaurea benedicta, worin es von Nativelle entdeckt wurde. Scribe untersuchte es näher und wies es noch in mehreren anderen Cynarocephalen nach.

Darstellung. Man erhält es aus der Centaurea benedicta nach der Methode der Salicingewinnung. Nativelle.

Eigenschaften. Weisse durchsichtige Nadeln, geruchlos, schwach bitter, neutral, unveränderlich an der Luft; schmelzbar, stärker erhitzt zersetzt es sich. In kaltem Wasser ist es schwierig löslich, leichter in heissem; Aether löst es nur wenig, leicht aber Alkohol. Conc. Schwefelsäure färbt es blutroth; concentr. Salzsäure mit Cnicin zusammengebracht, färbt sich sogleich grün; beim Erwärmen geht die Farbe in braun über und es scheiden sich ölartige Tröpfchen aus, welche nach dem Erkalten zu einer harzartigen Massen erhärten (Scribe). Wird die wässrige Lösung des Cnicins längere Zeit gekocht, so trübt sie sich und setzt einen wie Terpentin klebenden Körper ab. Es scheint sonach fast als wenn das Cnicin ein Glykosid wäre.

Columbin $C^{42}H^{22}O^{14}$ (Bödecker).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 779.
Bödecker: L—K. Jahrb. 1849. 477.
G. Rose: ebendas.

Vorkommen. Das Columbin wurde von Wittstock in der Columbowurzel (von Coccolus palmatus) entdeckt. Liebig analysirte es zuerst; Bödecker untersuchte es später und fand es in der Columbowurzel begleitet von den basischen Berberin und der Columbosäure.

Darstellung. Man erhält das Columbin durch Ausziehen der Columbowurzel mit 75proc. Weingeist. Vom Auszug wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand zur Entfernung alles Weingeistes auf dem Wasserbade getrocknet, dann mit Wasser zu einem dicklichen Brei ange-

rührt und dieser mit dem gleichen Volumen Aether geschüttelt. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich das Columbin, gemengt mit Fett, krystallinisch aus. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt. Wenn es ganz frei ist von Fett, muss es sich völlig in Ā lösen. Bödecker.

Wittstock erhielt aus 16 Unzen Columbowurzel 1 Drachme Columbin. Schon aus einigen Drachmen Columbowurzel kann man durch Ausziehen derselben mit Aether und Verdunstenlassen Columbin gewinnen.

Eigenschaften. Farblose, vierseitige, rhombische Prismen, neutral, geruchlos, von äusserst bitterem Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt es wie Wachs. Löslich in Aether und ätherischen Oelen, 1 Th. siedender Alkohol löst $^1/_{40}$ — $^1/_{30}$ Columbin, kaltes Wasser greift es fast nicht an. Sein bestes Lösungsmittel ist die Essigsäure, beim Verdunsten der essigsauren Lösung scheidet es sich in regelmässigen Krystallen aus.

Metallsalze und Gerbsäure fällen es nicht, ätzende Alkalien lösen es, Säuren scheiden es daraus wieder ab. Conc. Schwefelsäure löst es Anfangs mit gelber, dann dunkelrother Farbe; Wasser scheidet aus dieser Lösung rostgelbe Flocken. NO^5 löst das Columbin ohne auffallende Zersetzungserscheinung. Wittstock.

Die Columbosäure HO, $C^{42}H^{21}O^{11}$ + HO, welche neben dem basischen Berberin $C^{42}H^{18}NO^2$ + 2 HO und dem Columbin in der Columbowurzel vorkommt, stellt ein strohgelbes Pulver dar; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, von schwächerem bitteren Geschmack als das Columbin.

Es stehen die drei Substanzen der Columbowurzel, wie ein Vergleich der Formeln ergibt, in genetischer Beziehung zu einander. Das Columbin findet sich im Parenchym genannter Wurzel, das Berberin in den Verdickungsschichten der Gefässe. Eine ähnliche Vertheilung zeigen auch Prikrotoxin und das basische Menispermin in den Kockelskörnern. Es dürften somit Anhaltspunkte gegeben sein, dass die Bitterstoffe früher gebildet werden als die Alkaloide und letztere entstehen vielleicht aus ihnen unter Mitwirkung von Ammoniak (Bödecker).

Quassiin $C^{20}H^{12}O^6$ (Wiggers).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 788.

Vorkommen. Bitterstoff des Quassiaholzes (von Quassia amara L. und Picraena excelsa Lindl.). Wurde zuerst von Winkler erhalten und hierauf von Wiggers weiter untersucht. Letzterer nannte es unpassend (Berzelius) Quassit.

Darstellung. Das Quassiaholz wird mit 80procent. Alkohol ausgezogen und das aus dem Auszug bereitete Extrakt mit kochendem Wasser behandelt. Das Quassiin löst sich in dem Wasser, während Harz und

andere Substanzen zurückbleiben. Die wässrige Lösung wird auf dem Wasserbade eingedunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung eingedunstet und der Rückstand wieder mit Wasser ausgezogen, wodurch noch eine harzähnliche Substanz entfernt wird. Die gelbe wässrige Lösung wird mit Thierkohle entfärbt und beim Verdunsten derselben krystallisirt das Quassiin in feinen Nadeln heraus [1]). Winckler.

Wiggers lässt die wässrige Abkochung des Quassiaholzes bis auf $^3/_4$ Theile eindunsten und dann mit Kalkmilch vermischen, wodurch Pektin und andere Stoffe entfernt werden. Die filtrirte Lösung wird auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne abgeraucht [2]) und aus den Rückstand nach Wincklers Verfahren das Quassiin erhalten.

Eigenschaften. Aus wässriger Lösung erhält man das Quassiin in wenig glänzenden, kleinen, undurchscheinenden, weissen Prismen; aus alkoholischer oder ätherischer Lösung krystallisirt es nicht. Man erhält es aus diesen Lösungen als harzähnliche weisse Masse (Winckler). Es ist geruchlos, von ausserordentlich bitterem Geschmack; neutral. Ueber 100° C. erhitzt, schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse; stärker erhitzt wird es zerstört.

100 Theile Wasser von 12° C. lösen 0,45 Theile Quassiin; leicht löst es sich in Weingeist, noch leichter in absolutem Alkohol. Wasser fällt es aus der concentrirten weingeistigen Lösung, ein Ueberschuss desselben löst es jedoch wieder auf. Wird die alkoholische Lösung mit warmem Wasser vermischt, so scheidet sich beim Erkalten der Mischung das Quassiin krystallinisch ab. Aether löst das Quassiin nur wenig.

Conc. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen viel Quassiin auf, Wasser scheidet es aus diesen Lösungen unverändert wieder ab. Beim Erwärmen zerstören es diese Säuren, die NO^5 unter Bildung von $\overline{O}$.

So wie die Säuren, vermehren auch die Alkalien die Löslichkeit des Quassiins in Wasser. Schwermetallsalze fällen die Quassiinlösung nicht, mit Ausnahme von Quecksilberchlorid (Winckler), von Gerbsäure wird es gefällt.

8 Pfund Quassiaholz geben 1 Drachme Quassiin. Wiggers.

Limonin $C^{42}H^{25}O^{13}$ (Schmidt).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 782.

Vorkommen. Das Limonin stellt den bitteren, krystallisirbaren

---

1) Die Thierkohle könnte nach dieser Methode wohl Quassiin zurückhalten; durch Auskochen mit Alkohol würde dasselbe daraus zu gewinnen sein.

2) Es ist doch anzunehmen, dass die Lösung von überschüssigem Kalk alkalisch ist und dann muss es gefährlich erscheinen, einen solchen neutralen organischen Körper wie das Quassiin bei 100° C. mit freiem Aetzkalk einzudunsten.

Bestandtheil der Citronen- und Apfelsinen-Kerne dar. Es wurde von Bernays zuerst isolirt; später von Schmidt analysirt.

Darstellung. Man zerstösst die Kerne mit wenig Wasser zum zarten Brei und zieht denselben mit Weingeist aus. Vom Auszug wird der Weingeist grösstentheils abdestillirt, die rückbleibende Flüssigkeit heiss filtrirt und erkalten gelassen. Das Limonin scheidet sich theils schuppig krystallinisch, theils pulvrig ab; durch Umkrystallisiren wird es gereinigt. Bernays.

Eigenschaften. Dem rhombischen System angehörige, mikroskopische Krystalle, von reinem, stark bitterm Geschmack; neutral. Bei 244° C. schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, und erstarrt beim Erkalten amorph; in stärkerer Hitze wird es zersetzt. Sehr schwer löslich in Aether. Von Säure wird es reichlicher gelöst als von Wasser; Ammoniak greift es nur schwierig an, leicht löst es hingegen Kalilauge. Säuren fällen es aus letzterer Lösung wieder. Conc. Schwefelsäure färbt es blutroth. Von Schwermetallsalzen wird es nicht gefällt. Schmidt.

Hesperidin.

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 780.

Vorkommen. So nennt Lebreton die bitterschmeckende Substanz, welche sich in dem weissen schwammigen Theile der Pommeranzen- und Citronenschalen findet. Widnmann, sowie Jonas schieden diese Körper ebenfalls ab, jedoch weichen ihre Angaben von den Lebreton'schen ab, was vielleicht seinen Grund in den verschiedenen Entwicklungsperioden der zur Untersuchung gekommenen Pommeranzen hat.

Darstellung. 1) Nach Lebreton. Von den unreifen Pommeranzen, deren Durchmesser ungefähr 6 Linien beträgt, entfernt man die äussere grüne Schale und den inneren Theil. Das Uebrige der Frucht zieht man mit Wasser von 25—30° C. aus, dampft den Auszug ein, entfernt das ausgeschiedene Eiweiss und dampft zum Syrup ab. Letzteren behandelt man mit absolutem Alkohol, welcher extraktive Theile, Gummi, äpfelsauern Kalk abscheidet und das Hesperidin löst. Man mischt die filtrirte alkoholische Lösung mit etwas Wasser, destillirt den Alkohol ab, übergiesst den Rückstand mit der 20fachen Menge destillirten Essigs und lässt ruhig stehen, wo sich das Hesperidin krystallinisch abscheidet.

2) Nach Widnmann macerirt man die Schalen von unreifen, etwa 3 Zoll im Durchmesser haltenden Pommeranzen mit Weingeist von 0,90 spec. Gew. einige Wochen lang. Die Schalen finden sich dann mit Hesperidinkrystallen bedeckt.

3) Jonas gibt an, dass grüne, unreife Pommeranzen in weingeisthaltigem, jungen Landwein liegend, sich mit Hesperidinkrystallen überziehen, die aus siedend bereiteter wässriger Lösung in Nadeln anschiessen.

Eigenschaften. Warzige Krystallgruppen zu einem krystallinischen

Pulver zerfallend, von schwachbitterem Geschmack (Lebreton); Nadeln von bitterem Geschmack (Jonas). Etwas über 109° C. schmilzt es, erstarrt beim Erkalten amorph und kann dann nicht wieder krystallinisch erhalten werden; in stärkerer Hitze wird es zerstört. Es ist neutral. Löslich in 600 Th. siedenden Wassers, beim Erkalten scheiden sich $^3/_4$ des Gelösten wieder aus; löslich in heissem Weingeist; unlöslich in Aether und ätherischen Oelen. Säuren lösen es nicht mit Ausnahme der conc. Essigsäure; conc. Mineralsäuren färben es roth. Von Alkalien wird es gelöst; Eisenoxydsalze färben es rothbraun; Bleiessig fällt es nicht. Lebreton.

Ganz davon abweichend, sind die Eigenschaften des Hesperidins von Widnmann. Nach demselben bildet es kleine, farblose vierseitige Prismen von saurer Reaktion; löslich in 40 Theilen Wasser von 20° C. und 10 Theilen siedenden. Alkohol scheidet es aus der wässerigen Lösung aus. Es treibt aus dem kohlensauren Ammoniak die Kohlensäure aus; Bleiessig bringt schwache Trübung hervor.

Cusparin.

Saladin (Berzel. Jahrb. XIV. 323) fand, dass eine bei gewöhnlicher Temperatur mit absolutem Alkohol bereitete Infusion von Cortex angusturae verae (v. Galipea officinalis Hancock) beim Verdunsten bei einer Temperatur von — 6° bis — 8° C. eine Menge von Krystallen absetze, die er Cusparin nennt.

Eigenschaften. Tetraedrische Krystalle (Berzelius); neutral. Es schmilzt bei gelinder Wärme und verliert dabei 23,09 pC. Wasser; erst über 133° C. fängt es an sich zu zersetzen; giebt bei der Destillation kein Ammoniak. Kaltes Wasser löst $^1/_{200}$, kochendes $^1/_{100}$ Cusparin auf; Alkohol von 0,836 spec. Gew. löst bei 12° C. 0,37 Theile. Von verdünnten Säuren wird es ebenfalls gelöst und scheidet sich daraus wieder wasserhaltig ab, wobei es jedoch hartnäckig Säure zurückhält; ebenso auch lösen es Alkalien unverändert auf. Gerbsäure fällt es. Saladin.

Elaterin.

Löwig: organ. Ch. 2 Aufl. 806.

Vorkommen. Hennel fand in dem ausgepressten Safte der Springgurke (Momordica Elaterium) einen krystallisirbaren, stickstofffreien Körper, das Elaterin. Marries bestätigte die Angabe von Hennel und hält das Elaterin für den wirksamen Bestandtheil des Elateriums (Extrakt des Springgurkensaftes). Von Zwenger wurde es analysirt.

Darstellung. Das Elaterium wird mit Alkohol ausgekocht, die klare Abkochung durch Destilliren von der Hälfte des Alkohol's befreit und der Rückstand mit Wasser vermischt, wodurch das Elaterin gefällt wird. Der grauweisse Niederschlag wird getrocknet und mit Aether aus-

gezogen, bis letzterer nichts mehr aufnimmt, hierauf der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, wo bei langsamer Verdunstung des Elaterin herauskrystallisirt. Zwenger.

Eigenschaften. Farbloses, krystallinisches Pulver (Marquart); farblose, glänzende, sechsseitige Tafeln (Zwenger). Bei 200° C. schmilzt es ohne dabei an Gewicht zu verlieren und erstarrt beim Erkalten amorph; stärker erhitzt verbrennt es mit russender Flamme.

Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, wenig löslich in Aether, aber leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung ist neutral und von äusserst bitteren Geschmack (Marquart). Conc. Schwefelsäure löst es mit rother Farbe; Wasser fällt aus dieser Lösung einen braunen Körper. Salpetersäure (heisse) löst es farblos auf, Wasser soll es unverändert (?) wieder abscheiden.

Es enthält 69,48 pC. Kohlenstoff und 8,22 pC. Wasserstoff und entspricht der Formel $C^{20}H^{14}O^{5}$. Zwenger.

Es scheint fast, als wenn das Elaterin eher den krystallisirbaren Harzen an die Seite zu stellen sei. In seinem Verhalten zeigt es viele Aehnlichkeit mit dem Lactucerin.

Pikrolichenin.

So nennt Alms (Berzel. Jahrb. XIII. 319) eine krystallisirbare bitterschmeckende Substanz, welche er aus der Variolaria amara abschied. Nach A. Vogel (N. Repert. f. Pharmac. VI. 289) entspricht dieselbe der Formel $C^{6}H^{5}O^{3}$.

Darstellung. Die Flechte wird mit Weingeist ausgekocht, der Weingeist von der Abkochung bis zu $^{3}/_{4}$ abdestillirt und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einigen Wochen ist das Pikrolichenin herauskrystallisirt. Von der Mutterlauge scheidet man die Krystalle am besten, wenn sie mit einer verdünnten kohlensauren Kalilösung angerührt und dann von den Krystallen abgegossen wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Krystalle rein. Alms.

Eigenschaften. Farblose, undurchsichtige, an der Luft unveränderliche, stumpfe, vierseitige Doppelpyramiden mit rhombischer Basis (Alms); glänzende rhombische Pyramiden (A. Vogel). Geruchlos, von äusserst bitterem Geschmack und 1,176 spec. Gewicht. Einige Grad über 100° C. schmilzt es und erstarrt beim Erkalten unverändert.

Im kalten Wasser ist das Pikrolichenin unlöslich, heisses löst es nur in geringer Menge. Alkohol, Aether, ätherische, sowie fette Oele lösen es leicht auf; aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser in voluminösen Flocken gefällt. Auch in conc. Schwefelsäure und Essigsäure ist es löslich; Wasser fällt es aus diesen Lösungen unverändert wieder heraus. Salpetersäure, Salzsäure und Phosphorsäure wirken nicht darauf ein.

Wird das Pikrolichenin in einem verschlossenen Gefässe mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, so löst es sich mit gelber Farbe darin auf; bald darauf trübt sich die Lösung und es scheiden sich gelbe, in feuchtem Zustande stark glänzende, beim Trocknen verwitternde Krystalle aus. Diese entwickeln beim Erwärmen Ammoniak, sind geschmacklos und zerfliessen bei einer Temperatur von 40° C. zu einer harzähnlichen, intensiv kirschrothen, stark anklebenden Masse; lösen sich leicht in Weingeist, Ammoniak und Kalilauge mit rother Farbe. Lässt man die ammoniakalische Pikrolicheninlösung an der Luft verdunsten, so erhält man zwar dasselbe Pigment, aber keine Krystalle. Alms.

Da die Zusammensetzung des Pikrolichenins noch nicht genau ermittelt ist, lässt sich seine Beziehung zu den Flechtensäuren noch nicht feststellen.

Nach Alms soll es in kleinen Dosen gegen Fieber sehr wirksam sein.

Cascarillin.

Von Duval (Berzel. Jahrb. XXVI. 718) aus der Cascarillrinde erhalten.

Man erhält es durch Ausziehen dieser Rinde mit Wasser; Fällen des Auszuges mit Bleizucker, Befreien des Filtrats von Blei durch Schwefelwasserstoffgas und Eindampfen der bleifreien Lösung bis auf $^1/_3$ seines Volumens. Der Rückstand wird mit Thierkohle behandelt; beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit scheidet sich das Cascarillin in Krystallen oder in balsamartigen Tröpfchen aus. Durch Waschen mit kaltem 78 procent. Alkohol entzieht man ihm noch anhängenden Farbstoff; darauf löst man es in 90 procent. Alkohol, aus welcher Lösung es bei langsamer Verdunstung rein erkalten wird. Duval.

Eigenschaften. Farblose Nadeln oder Schuppen; geruchlos, von höchst bitterem Geschmack; neutral; stickstofffrei. Schmelzbar, dabei undurchsichtig werdend und beim Erkalten harzartig erstarrend. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Conc. Schwefelsäure löst es mit tief rother Farbe; Wasser fällt daraus ein grünes Pulver; Salzsäure löst es mit violetter Farbe, Wasserzusatz ändert dieselbe in Blau und Grün. Von Salpetersäure wird es gelb gefärbt. Aetzende Alkalien lösen es nicht, färben es aber gelb. Metallsalze fällen es nicht. Duval.

Quercin.

Diese bittere, krystallisirbare Substanz wurde von Gerber (Berzel. Jahrb. XXIV. 536) in der älteren Rinde von Quercus Robur (nicht in der Rinde junger Zweige) gefunden. Es ist darin nur in geringer Menge vorhanden, daher muss man sich zu dessen Abscheidung grösserer Menge von Rinde bedienen.

Darstellung. Die Rinde wird mit Wasser, welches $^1/_{100}$ HO, SO^3 enthält, ausgekocht; aus dem Dekokt fällt man die Schwefelsäure und Gerbsäure durch Kalkmilch, filtrirt und fällt den Kalk mit kohlensaurem Kali. Die von CaO, CO^2 abfiltrirte Flüssigkeit dampft man jetzt zum dünnen Extrakt ein, zieht letzteres mit 80 procent. Alkohol aus und entfernt aus dem Auszug den Alkohol durch Abdestilliren.

Aus dem Rückstand krystallisirt nach einigen Tagen, beim Stehen an einem kühlen Orte, das Quercin in gelben Krystallen heraus, welche durch Umkrystallisiren farblos erhalten werden.

Auch kann man die Rinde mit Kalkmilch auskochen. Aus der Abkochung entfernt man dann den Kalk durch kohlensaures Kali und verfährt mit der filtrirten Flüssigkeit wie oben angegeben. Hier ist jedoch ein Entfärben der Lösung mit Thierkohle nöthig.

Eigenschaften. Kleine, weisse Krystalle, von sehr bitterem Geschmack; neutral. 1 Theil Quercin braucht 13,7 Theile Wasser von 19° C. zur Lösung; siedendes Wasser löst es in viel grösserer Menge. In absolutem Alkohol, Aether und Terpentinöl ist es unlöslich.

Conc. Schwefelsäure färbt es orangegelb, beim Erwärmen braun. Verdünnt man letztere Lösung mit Wasser, entfernt die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt, so kann man aus der Lösung wieder viel Quercin erhalten, dasselbe ist aber jetzt in Wasser schwerer löslich als in Alkohol. Conc. Salpetersäure löst das Quercin farblos auf; beim Erwärmen färbt sich die Lösung rothgelb, zuletzt scheiden sich gelbe Flocken aus. Conc. Salzsäure und Essigsäure lösen es unverändert auf. Ebenso wird es von verdünnten Alkalien und Kalkwasser gelöst; concentrirte Alkalien vermindern die Löslichkeit. Metallsalze fällen es nicht. Gerber.

Liriodendrin.

Von Emmet (Berzel. Jahrb. XII. 271) aus der Wurzelrinde von Liriodendron tulipifera abgeschieden.

Zur Darstellung desselben zieht man die Rinde mit Alkohol aus, destillirt denselben vom Auszug ab und concentrirt den Rückstand zur Honigdicke. Aus letzterer Masse scheiden sich ölartige Tröpfchen ab, welche Liriodendrin enthalten. Die übrige Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak, wodurch das Liriodendrin folgens gefällt wird. Zur Entfernung von Harz und Farbstoff wird es mit Kalilauge so lange gewaschen, als diese sich noch färbt. Der getrocknete Rückstand wird sodann bei 38° C. mit starkem Atkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung ist olivengrün; sie wird heiss mit Wasser vermischt bis milchige Trübung eintritt, wo beim Erkalten das Liriodendrin sich in Krystallen ausscheidet, oder wenn nicht genug Wasser vorhanden ist, als harziges Magma.

Die Liriodendronrinde enthält 6 pC. Liriodendrin, wovon jedoch nur die Hälfte krystallinisch erhalten wird. Emmet.

Eigenschaften. Feine Blättchen, der Borsäure ähnlich; durch Umkrystallisiren werden sie oft nadelförmig oder in kleinen rechtwinkligen Tafeln erhalten. Es schmeckt bitter, besonders nach einiger Zeit. Bei 83° C. schmilzt es und bei wenig höherer Temperatur gibt es einen weissen Rauch, der sich zu einem farblosen Ueberzug condensirt; ein Theil wird dabei aber immer zersetzt.

In kaltem Wasser ist das Liriodendrin wenig löslich, etwas mehr in kochendem. Seine besten Lösungsmittel sind Aether und Alkohol. Die Lösungen reagiren neutral. Von conc. Schwefelsäure wird es in ein braunes Harz und von Salzsäure in eine grüne Substanz verwandelt. Alkalien lösen es nur wenig auf. Emmet.

Taraxacin.

Es ist der noch wenig erforschte Bitterstoff des Milchsaftes von Taraxacum officinale L. und wurde von Polex (Archiv d. Pharmac. XIX. 50) isolirt.

Ich (Archiv d. Pharmac. Januar 1861. 6) versuchte das Taraxacin sowohl aus der Wurzel als auch aus dem frischen Milchsaft des Löwenzahnes abzuscheiden, erhielt es aber nur amorph. Der Milchsaft ragirt im frischen Zustand neutral, nimmt aber bald saure Reaktion an, indem er zu einer bröcklichen Masse erstarrt, welche bald braun wird (Leontodonium). Er zeigt hierin viele Aehnlichkeit mit dem Milchsaft der Lactucaarten und enthält auch ein dem Lactucerin analogen Körper, das Taraxacerin.

Nach Polex gewinnt man das Taraxacin, indem man den frischen Milchsaft in destillirtem Wasser sammelt, das Gemisch aufkocht, wodurch Eiweiss entfernt wird, welches letztere Harz, Fett und Kautschuck mitführt. Beim langsamen Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt das Taraxacin heraus; durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser wird es gereinigt.

Nach meinen Versuchen über das Taraxacin wird das frisch gesammelte Leontodonium wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, bis der Rückstand nicht mehr bitter schmeckt, die vereinigten wässrigen Auszüge mit Thierkohle behandelt und aus letzterer der Bitterstoff mit Alkohol ausgezogen. Von der alkoholischen Lösung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Bleiessig gefällt, das Filtrat von Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff befreit und auf dem Wasserbade eingedunstet. Die als Rückstand bleibende, farblose, höchst bittere Masse wird mit Aether behandelt, wodurch ein kratzend schmeckendes Harz aufgelöst wird. Das Ungelöste stellt eine farblose, höchst bitter schmeckende, amorphe Masse dar, welche in seiner Eigenschaft den Polex'schen Taraxacin entspricht.

Eigenschaften. Weisse Warzen, leicht schmelzbar, nicht flüchtig; von bitterem etwas scharfem Geschmack; schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, sowie in Alkohol. Völlig indifferent und stickstofffrei. Polex.

Der in Wasser unlösliche Theil des Leontodoniums löst sich beinahe völlig in siedendem starken Alkohol; beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheiden sich warzige Anhäufungen von Taraxacerin aus, welches durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und langsamer Verdunstung blendend weiss erhalten werden kann. Bei 100° C. getrocknet, entspricht es der Formel $C^{40}H^{40}O^{5}$.

Tanacetin.

Von Leroy (Berzel. Jahrb. XXVI. 725) in den Blumen von Tanacetum vulgare aufgefunden.

Man erhält es daraus nach der von Homolle und Quevenne angegebenen Methode der Digitalinabscheidung.

Eigenschaften. Geruchlose, gelblichweisse Warzen, von sehr bitterem Geschmack. Leicht löslich in Aether, weniger löslich in Alkohol, noch weniger im Wasser. Conc. Schwefelsäure löst es mit hyacynthrother Farbe. Beim Erwärmen schmilzt es und zersetzt sich in stärkerer Hitze unter Entwicklung eines nach Steinklee riechenden Dampfes. Leroy.

Lycopodin.

Das Kraut von Lycopodium chamaecyparissus enthält nach Kamp (L—K. Jahrb. 1856. 686) einen in farblosen Nadeln krystallisirenden Bitterstoff, welchen er Lycopodin nennt. Ferner Lycostearon $C^{30}H^{30}O^{4}$ und Lycoresin $C^{36}H^{32}O^{4}$.

Das Lycopodin ist stickstofffrei, neutral; leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol. Jodtinktur färbt es broncebraunroth. Es reducirt für sich nicht die kalische Kupferoxydlösung zu Kupferoxydul, wohl aber nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Es scheint sonach zu den Glykosiden zu gehören.

b) farbige.

Aloin $C^{34}H^{18}O^{14}$, HO (Stenhouse).

T. u. H. Smith: L—K. Jahrb. 1850. 545.
Stenhouse: ebendas.

Vorkommen. Das Aloin stellt den krystallisirbaren Bitterstoff der Aloë dar und wurde von Smith in der Barbados-Aloë gefunden, hierauf von Stenhouse näher untersucht. Die verschiedenen Aloësorten des Handels scheinen nicht alle krystallisirbares Aloin zu enthalten. Es beruht dies nicht auf Verschiedenheiten des Aloësaftes selbst, denn, obgleich der Saft vieler Aloëarten zur Bereitung der Aloë dient, so ist seine Zusammensetzung doch im wesentlichen immer dieselbe; sondern es hängt einzig und allein von der Art der Gewinnung der Aloë ab: ob nämlich dieselbe durch freiwilliges Eindunsten des Saftes oder durch Anwen-

dung von künstlicher Wärme erhalten wird. Pereira machte ganz kürzlich auf die Verhältnisse aufmerksam: er fand, dass, wenn man den Aloësaft, woraus die sokotrinische Aloë bereitet wird, ohne Anwendung von künstlicher Wärme eindunstet, eine dunkel-orange farbene, trübe Flüssigkeit erhalten wird, die sich beim ruhigen Stehen in einen rothbraunen, durchsichtigen, syrupartigen Theil und einen helleren körnigen Absatz trennt, welcher letztere aus Prismen besteht und das von Smith entdeckte Aloin darstellt. Beim vollständigen Eindunsten resultirt eine undurchsichtige, trübe Aloë (Aloë hepatica). Anders hingegen gestalteten sich die Verhältnisse, wenn derselbe Saft bei + 55° C. eingedunstet wurde. Er blieb hier vollkommen klar und durchsichtig, ohne den geringsten krystallinischen Absatz zu bilden und es resultirte eine Aloë, die der durchsichtigen Aloë soccotrina des Handels vollkommen entsprach. Ganz dieselben Erscheinungen beobachtete auch Haaxmann an dem rohen Aloësaft, welcher die Curassao-Aloë liefert. Er fand hierbei, dass selbst Wasserzusatz die ausgeschiedene Aloinkrystalle in Harztröpfchen überführt; auch Alkohol und Aether sollen diese Veränderung veranlassen.

Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, dass das Aloin in zwei verschiedenen Modificationen auftreten kann: das natürlich in Prismen krystallisirende (Bestandtheil der Aloë hepatica) und das amorphe, schwerer lösliche, durchsichtige (Bestandtheil der Aloë soccotrina). Ersteres geht schon bei + 50° C. in letzteres über, kann dann nicht wieder in das Krystallisirbare zurückgeführt werden und stellt dann den Theil der Aloësorten des Handels dar, welchen man mit dem Namen Aloëharz belegt hat.

Darstellung. Es ist nach dem oben gesagten klar, dass man sich zur Darstellung des Aloins beliebig der Aloë soccotrina (mit amorphen Aloin) und der Aloë hepatica (mit krystallinischem Aloin) bedienen kann. Letztere lässt mit wenig HO zerrieben, unter dem Mikroskop Aloinkryställchen erkennen. (Haaxmann).

Der kalt bereitete wässrige Auszug der Barbadosaloë wird im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur concentrirt; es scheidet sich Aloin in Krystallen ab (H. und T. Smith). Durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus warmer (nicht über 65° C.) weingeistiger Lösung wird es gereinigt (Stenhouse).

Eigenschaften. Kleine, sternförmig gruppirte, schwefelgelbe Prismen; neutral, von anfangs süsslichem, dann intensiv bitterem Geschmack. In kaltem HO und Alkohol wenig, in der Wärme leicht löslich. Schon unter 100° C. geht es in den amorphen Zustand über; bei 150° C. schmilzt es. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert es flüchtiges Oel und Harz. Alkalien lösen es mit orangegelber Farbe; die Lösung wird an der Luft bald braun. Von Schwermetalloxyden wird es nicht gefällt.

Brom zu einer wässrigen Aloinlösung gebracht, bringt einen Niederschlag hervor, der aus heissem Alkohol tiefgelbe, glänzende Krystalle von Bromaloin $C^{34}H^{15}Br^{3}O^{14}$ liefert. NO^{5} oxydirt das Aloin zu Chrysamminsäure HO, $C^{14}HN^{2}O^{11}$. Stenhouse.

Das Aloin ist der wirksamste Bestandtheil der Aloë. 2 Gran davon sind wirksamer als 10 Gran Aloë (Smith).

Die Aloë enthält noch einen in Wasser leicht löslichen Bitterstoff (Aloësin von Piria, Aloëbitter von Winckler, Aloëtin von Robiquet), worüber jedoch genauere Untersuchungen noch gänzlich fehlen. Ob überhaupt dieser Körper einen besonderen Bitterstoff darstellt, oder eben ein blosses Veränderungsprodukt des Aloins, ist zur Zeit noch nicht ausgemacht. Jedenfalls ist er aber als ein Gemenge verschiedner Substanzen anzusehen. Man vgl. hierüber: Berzel. Lehrb. d. Ch. 3. Aufl. B. 7. 117 und Berzel. Jahrb. 1848. 490.

Ilicin.

Von Deleschamps (Löwig org. Ch. 2. Aufl. 807) in den Blättern von Ilex aquifolium gefunden. Nach Moldenhauer (Ann. Ch. Ph. CII. 346) wird es darin begleitet von einem gelben krystallinischen Farbstoff (Ilixanthin) und der Ilexsäure.

Deleschamps erhielt das Ilicin durch Fällen des wässrigen Stechpalmendekoktes mit Bleiessig, Entfernen des Bleis aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff, Eindunsten und Auskochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt das Ilicin heraus.

Braungelbe, durchscheinende, bitter schmeckende Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Metallsalze fällen es nicht. Deleschamps.

Zanthopikrin.

Es wurde von Chevallier und Pelletan (Berzel. Jahrb. VII. 266) in der Rinde von Zanthoxylum caribaeum Lam. entdeckt.

Man erhält es durch Ausziehen der Rinde mit Alkohol, Verdunsten des Auszuges, Behandeln des Rückstandes mit Wasser, dann mit Aether. Das ungelöst bleibende wird in Alkohol gelöst, wo beim freiwilligen Verdunsten der Lösung das Zanthopikrin herauskrystallisirt.

Eigenschaften. Grünlichgelbe, seidenglänzende, verworrene Nadeln, von äusserst bitterem zusammenziehenden Geschmack; geruchlos, luftbeständig, neutral, theilweise sublimirbar. Löslich in Alkohol, schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Schwefelsäure färbt es braun; die Färbung verschwindet beim Neutralisiren; Salpetersäure färbt es röthlich; Salzsäure verändert es nicht. Goldchlorid fällt es orangefarben; der Niederschlag ist in Weingeist löslich. Chev. und Pellet.

B. Sauer reagirende.

Cetrarin $C^{34}H^{16}O^{15}$ (Knop und Schnedermann).

Syn. Cetrarsäure, Cetraropikrin, Moosbitter.

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 773.
Knop und Schnedermann: Berzel. Jahrb. XXVI. 535.

Vorkommen. Das Cetrarin findet sich in dem isländischen Moos (Cetraria islandica) und zwar in der Rindenschicht (Wiggers Grundriss der Pharmac. 4. Aufl. 73). Auch in der Sticta pulmonacia soll es enthalten sein (Wappen).

Es tritt in den Zellen im freien Zustande auf und lässt sich daran erkennen, dass durch ammoniakhaltige Luft alle weissen Stellen sich gelb färben, durch Bildung von Cetrarinammoniak, welches gelb aussieht. In dem isländischen Moos wird das Cetrarin begleitet von einer fetten Säure, der Lichenstearinsäure $C^{28}H^{24}O^{6}$.

Von Berzelius und Herberger wurde das Cetrarin zuerst genauer untersucht; zuletzt von Knop und Schnedermann, die es wegen seiner elektronegativen Eigenschaften Cetrarsäure nannten.

Darstellung. 1) Die isländische Flechte wird kalt mit schwacher Kalilauge ausgezogen, die filtrirte alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der abgeschiedene Bitterstoff mit Wasser gewaschen, in Alkohol, dem etwas Salzsäure zugefügt ist, gelöst und durch Verdunsten krystallisirt. Berzelius.

2) Die isländische Flechte wird mit Alkohol ausgekocht, dem für jedes Pfund der Flechte $^1/_2$ Loth kohlensaures Kali zugefügt wird. Der abgepresste Auszug wird mit Wasser vermischt und mit Salzsäure angesäuert; es scheidet sich Cetrarin aus, gemengt mit Lichenstearinsäure, Thallochlor und einem namenlosen krystallisirbaren Körper. Kochender Weingeist von 0,92 bis 0,93 spec. Gew. entzieht diesem Gemenge vorzugsweise Lichenstearinsäure; Aether nimmt den Rest derselben Säure auf und das Thallochlor. Man löst nun den Rückstand in heissem Alkohol, behandelt die Lösung mit Thierkohle und lässt das Filtrat erkalten. Die erhaltenen Krystalle des Cetrarins und des namenlosen Körpers werden in wässrigen 2fach kohlensaurem Kali gelöst; die Lösung durch Salzsäure zersetzt, scheidet das Cetrarin ab, welches aus Alkohol umkrystallisirt, rein erhalten wird. Knop und Schnedermann.

Eigenschaften. Aus alkalischer Lösung durch Salzsäure gefällt und getrocknet, bildet es ein weisses erdiges Pulver. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es in langen, feinen, blendend weissen Nadeln. Spec. schwerer als Wasser; ohne Geruch. Schmeckt nach einigen Augenblicken Verweilens in dem Munde höchst unangenehm und stark bitter; der bittere Geschmack hält lange an.

100 Theile Wasser von 14° C. lösen nur 0,015 Theile, siedendes

0,02 Theile Cetrarin. 100 Theile absoluter Alkohol von 14° C. lösen 0,28 Th., siedend 1,70 Th.; 100 Th. Weingeist von 0,83 bis 0,84 spec. Gew. lösen bei 14° C. 0,04 Th., bei Siedehitze aber 0,44 Th. Cetrarin.

100 Th. reiner Aether bei 14° C. 0,57 Th. und bei Siedehitze 0,93 Th. (Berzelius). In fetten und ätherischen Oelen ist das Cetrarin unlöslich.

Die meisten dieser Lösungen schäumen beim Schütteln, keine derselben zeigt saure Reaktion. Beim Kochen färben sie sich gelb, zuletzt braun.

Anwesenheit von Säuren vermindern die Löslichkeit des Cetrarins. Es schmilzt nicht, bei 120° C. bräunt es sich, bei 180° C. wird es schwarz und bei 200° C. ist es völlig zersetzt. Bei der trocknen Destillation liefert es ein braunes krystallinisch erstarrendes Oel. Conc. Schwefelsäure löst das Cetrarin mit gelber, rother, zuletzt brauner Farbe auf. Conc. Salpetersäure erzeugt daraus ein gelbes Harz und Oxalsäure. Conc. Salzsäure löst ein wenig Cetrarin auf, das Ungelöste wird ohne Gasentwicklung und ohne Formveränderung dunkelblau. Dieser blaue Körper schmeckt noch bitter. In salzsaurem Gas erhitzt, schmilzt das Cetrarin, verkohlt und liefert eine ölartige orangerothe Flüssigkeit und geringe Mengen eines prächtig rothen Sublimat's.

Verbindungen mit Basen.

Das Cetrarin treibt aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus und bildet mit den Alkalien gelbgefärbte Salze, von unerträglichem bitteren Geschmack, löslich in Wasser und Weingeist. Säuren scheiden aus diesen Salzen die Cetrarsäure wieder farblos ab. Die neutralen cetrarsauren Salze färben sich mit Luft in Berührung braun und verlieren ihren bitteren Geschmack.

Cetrarsaures Ammoniak $2 H^4NO, C^{34}H^{16}O^{15}$ ist ein gelbes Pulver, in Wasser leicht zu einer gelben neutralen Flüssigkeit löslich; Bleizucker fällt daraus gelbes cetrarsaures Bleioxyd $2 PbO, C^{34}H^{16}O^{15}$.

Cetrarsaures Silberoxyd ist gelb, wird aber schnell braun.

Auch saure Salze vermag die Cetrarsäure zu bilden.

Hinsichtlich der Leichtigkeit, mit welcher die Cetrarsäure durch Wärme, durch Luft, Einwirkung des kochenden Wassers, Weingeistes und besonders der Alkalien verändert wird (unter Bildung dunkel gefärbter Zersetzungsprodukte), gleicht sie der Gallussäure.

Verdunstet man z. B. die Lösung des cetrarsauren Ammoniaks zur Trockne, so bleibt eine braune, saure, lösliche Ammoniakverbindung einer huminsäureartigen Säure zurück. Aus den gekochten Salzen der Cetrarsäure mit fixen Alkalien fällt auf Zusatz von Salzsäure dieselbe braune Säure, die Lichulmsäure in Flocken nieder. Knop und Schnedermann.

Cornin.

Geiger (Berzel. Jahrb. XVI. 283) hat die Wurzelrinde von Cornus florida untersucht, welche in Nordamerika als Fiebermittel gebraucht wird und in der Carpenter eine Pflanzenbasis gefunden zu haben glaubte. Er fand darin keinen basischen Körper, aber zwei krystallisirbare Substanzen, von denen die eine ein Harz, die andere ein Bitterstoff ist, welchem letzteren er den Namen Cornin beilegte.

Das Cornin schmeckt sehr bitter, löst sich in Wasser und Alkohol, reagirt sauer und wird unter den Metallsalzen von salpetersaurem Silberoxyd und von Bleiessig gefällt. In höherer Temperatur zersetzt es sich ohne flüchtig zu sein. Geiger.

2. Gruppe. Unkrystallisirbare.

Meist noch wenig untersuchte Körper, bei welchen die Existenz als selbstständige Substanz oft noch zweifelhaft ist.

Aristolochiin oder Serpentariin. Von Chevalier (Journ. de pharm. VI. 565) aus der Wurzel von Aristolochia serpentaria erhalten (deren wirksamer Bestandtheil es sein soll); jedoch noch nicht in reiner Form.

Es schmeckt bitter und bringt im Schlunde ein reizendes Gefühl hervor.

Winkler (L—K. Jahrb. 1849. 479) gibt an, dass derselbe Bitterstoff auch in der Wurzel von Aristolochia clematitis enthalten sei; Walz (L—K. 1855. 566) nennt letzteren Clematitin und gibt ihm die Formel $C^9H^5O^6$ (?). Weiteres darüber ist nicht bekannt.

Asclepin. So nennt Feneulle (Löwig, org. Ch. 2. Aufl. 802) einen Körper, welchen er aus der Wurzel von Asclepias vincetoxicum erhalten hat, deren brechenerregender Bestandtheil ersein soll.

Er erhielt es durch Fällen des Dekoktes der Wurzel mit Bleizuckerlösung, Entfernen des Blei's aus dem Filtrat durch HS, Eindunsten, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, Verdunsten der alkoholischen Lösung und Behandeln des Rückstandes mit HO, worin sich das Asclepin löst und beim Eindunsten zurückbleibt.

Neutrale, blassgelbe Masse; in HO und Weingeist in allen Verhältnissen löslich. Durch Bleiessig, HgCl und Tannin wird es gefällt, 3 Gran desselben sollen schon Erbrechen erregen. Feneulle.

Cassiin. Bittere Substanz in der Wurzel von Cassia fistula, von Caventou (Journ. de pharm. XIII. 340) abgeschieden.

Löslich in HO und Weingeist; fällbar durch SO^3, NO^5 und HCl. Ein ähnlicher Stoff soll auch in Canella alba (Petroz) und in der Rinde von Croton Elateria (Brandes) vorkommen.

Cathartin. So nennen Lassaigne und Feneulle (Ann. Ch. et Phys. T. XVI. 16, daraus Berzel. Jahrb. II. 119) das bitter schmeckende Princip

der Sennesblätter, welches deren wirksamen Bestandtheil ausmachen soll.

Peschier und Jacqemier (Berzel. Jahrb. XI. 294) erhielten aus Anagrys foetida, Cytisus alpinus und Coronilla varia bittere, amorphe Stoffe, welche sie mit Lassaigne's und Feneulle's Cathartin für identisch erklärten, ebenso auch mit dem von Chevallier und Lassaigne aus Cytisus laburnum abgeschiedenen Cytisin. Ferner will Hubert (Berzel. Jahrb. XI. 294) aus dem Saft der Beeren von Rhamnus cathartica einen mit dem Carthartin identischen Stoff erhalten haben. Schon Berzelius bemerkt zu dieser Angabe: da diese Stoffe nicht krystallisiren und im Allgemeinen extraktartig, bitter und purgirend, so möchte es wohl gleich schwer sein zu entscheiden, ob sie identisch oder von einander verschieden sind.

Lassaigne und Feneulle gaben folgende Abscheidungsmethode ihres Cathartins an.

Die Sennesblätter werden mit Wasser digerirt, der Auszug mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, filtrirt, zum Extrakt eingedunstet und letzteres mit Alkohol ausgezogen. Mit wenig SO^3 entfernt man aus der alkoholischen Lösung das essigsaure Kali, überschüssige SO^3 durch Bleioxyd und noch vorhandenes Blei durch Schwefelwasserstoff. Die jetzt zur Trockne eingedunstete Lösung stellt das Cathartin dar.

Brandgelbe, amorphe Masse, von eigenthümlichem Geruch und ekelhaft bitterem Geschmack, hygroskopisch, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wird durch Bleiessig und Gerbsäure gefällt. Gibt der trocknen Destillation unterworfen kein Ammoniak.

Heerlein (Archiv Pharmac. LXVII. 135) gibt an, dass das Cathartin nicht den wirksamen Bestandtheil der Sennesblätter ausmache, sondern ihre Wirkung beruhe auf einer Vermengung desselben mit einem gummiartigen Körper.

Enzianbitter (Dulk). Henry und Caventou erhielten aus der Enzianwurzel durch Ausziehen mit Aether eine in gelben Nadeln krystallisirende Substanz von bitterem Geschmack, welche sie Gentianin nannten.

Trommsdorff (Journ. Pharm. XXI. 134) zeigte, dass dieses Gentianin in reinem Zustande völlig geschmacklos sei und saure Eigenschaften besitze. Leconte (Berzel. Jahrb. XVIII. 392) bestätigte Trommsdorffs Angaben nnd nannte das Gentianin Gentisin oder Acide gentisique, wobei er den Namen Gentianin dem bitteren Stoff der Enzianwurzel zukommen lässt.

Dulk (Berzel. Jahrb. XIX. 552) versuchte das Enzianbitter abzuscheiden. Er behandelte das weingeistige Extrakt der Enzianwurzel mit HO, wobei Harz und das nicht bittere Gentisin (Leconte) zurückbleiben, während das Enzianbitter nebst Zucker und anderen Stoffen in Lösung gehen. Durch Zusatz von Hefe und Gährenlassen entfernte er daraus den Zucker, fällte das Filtrat mit Bleizucker, sättigte die abfiltrirte Flüs-

sigkeit mit H^3N und fällte mit Bleiessig, wodurch das Enzianbitter niedergeschlagen wird. Durch Zersetzen des Niederschlags mit HS, Eindunsten der Lösung im Wasserbade, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Verdunstenlassen der alkoholischen Lösung bleibt das Enzianbitter zurück.

So dargestellt bildet es eine brandgelbe, äusserst bittere, hygroskopische Masse, leicht löslich in HO und Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Es ist stickstofffrei. Dulk.

So eben ist es mir gelungen, aus einem spirituösen Extrakt der frischen Enzianwurzel reines neutrales Enzianbitter in farblosen Krystallen abzuscheiden. Dasselbe zeichnet sich durch seine leichte Löslichkeit in Wasser, Schwerlöslichkeit in absolutem Alkohol, durch seinem stark und rein bitteren Geschmack, sowie noch besonders dadurch aus, dass es ein Glykosid ist.

Ergotin. Unter diesem Namen hat man eine bittere Substanz beschrieben, welche den wirksamen Bestandtheil des Mutterkorns (Secale cornutum) ausmachen soll.

Wiggers (Ann. d. Pharm. I. 171) erhielt es durch Ausziehen des Mutterkorns mit Aether, um das fette Oel zu entfernen, Behandeln des Rückstandes mit Alkohol, Verdunsten der alkoholischen Lösung und Erschöpfen der rückbleibenden Masse mit HO, wo dessen Ergotin als rothbraunes Pulver zurückbleibt.

Es riecht eigenthümlich, besitzt aromatisch-scharfbitterlichen Geschmack. Neutral, unlöslich in HO und Aether, löslich in Alkohol mit rothbrauner Farbe, ebenso in $\bar{A}$ und Kalilauge, nicht in KO, CO^2. Nicht schmelzbar, in stärkerer Hitze zersetzt es sich. Enthält den wirksamen Bestandtheil des Mutterkorns. Wiggers.

Bonjean (Berzel. Jahrb. XXVII. 481) gibt an, dass nur in dem wässrigen Auszuge des Mutterkorns der wirksame Bestandtheil enthalten sei. Sein Ergotina solubilis ist ein wässriges Extrakt von Secale cornutum. Daraus will er auch den eigentlich wirksamen Stoff isolirt haben.

Er beschreibt sein gereinigtes Ergotin als eine amorphe, extraktartige braune Masse, in dünnen Schichten blutroth, weich, von scharfbitterem Geschmack. Löslich in HO mit schön blutrother Farbe; unlöslich in Alkohol und Aether. Es sei von grosser blutstillender Wirksamkeit und nicht giftig.

Nach Bonjean ist das giftig wirkende Princip des Mutterkorns in dessen fettem Oel enthalten.

Geraniin. Unter diesem Namen ist von Müller (Archiv d. Pharm. XXII. 29) eine bittere extraktartige Substanz beschrieben worden, welche er aus verschiedenen Geraniumarten abgeschieden hat, dessen Selbstständigkeit als eigenthümlicher Körper aber noch zu bezweifeln ist.

Geumbitter. Von Buchner d. A. (Buchn. Repert. XXV. 184) aus der Nelkenwurzel (von Geum urbanum) abgeschieden.

Man erhält es durch Ausziehen der Wurzel mit Alkohol, welchem etwas Kalkhydrat beigefügt ist, Abdestilliren des Alkohols vom Auszug, Trocknen des Rückstandes, Behandeln mit Alkohol von 0,833 spec. Gew., Entfernen des Kalks aus der alkoholischen Lösung mit $\overline{O}$, Sättigen des Filtrats mit kohlensaurem Bleioxyd, Filtriren und Eindunsten zur Trockne. Der Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen, das Blei aus der Lösung durch HS entfernt und die klare Flüssigkeit zur Trockne gebracht, der Rückstand ist das Geumbitter. Buchner.

Es ist stickstofffrei, neutral, schwer löslich in HO, leicht in Alkohol und Aether. Mit Alkalien, Kalk und Bleioxyd gibt es in HO und Alkohol leicht lösliche Verbindungen; Säuren fällen es aus der Alkaliverbindung mit weisser Farbe. Conc. SO^3 löst es mit rother, NO^5 mit gelber Farbe.

Guajacin. So nennt Trommsdorff (Geiger — Liebig, org. Ch. 5. Aufl. 1113) die in dem Holze und der Rinde von Guajacum officinale enthaltene kratzend und bitter schmeckende Substanz.

Man erhält es durch Ausziehen des Holzes oder der Rinde mit Alkohol, Vermischen des Auszuges mit Wasser, Abdestilliren des Weingeistes, Trennen der rückbleibenden wässrigen Flüssigkeit von Harz und Eindunsten derselben. Der Rückstand wird wieder mit Wasser aufgenommen und aus der Lösung das Guajacin mit verdünnter Schwefelsäure gefällt.

Dunkelgelbe feste Masse, zerrieben ein hellgelbes Pulver darstellend. Luftbeständig, geruchlos, von kratzend bitterem Geschmack. Wenig löslich in kaltem, aber leicht in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Seine Lösungen reagiren neutral; Alkalien verändern dieselben nicht, aber starke Säuren fällen aus der wässrigen Guajacin-Lösung ein gelbes Pulver. Beim Erhitzen bläht es sich auf und entwickelt aromatische, ammoniakfreie Dämpfe. NO^5 verwandelt es in eine gelbe harzige Masse, später bildet sich Oxalsäure. Trommsdorff.

Gaultherin. Procktor (Pharm. Centralbl. 1844. 473, daraus Berzel. Jahrb. XXV. 613) giebt an, dass alle Theile der in Amerika wildwachsenden Betula lenta bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel liefern, welches in seinen Eigenschaften mit dem Oel der Gaultheria procumbens übereinstimmt.

Wird die Rinde zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser ausgezogen, so ist in beiden Theilen kein Oel enthalten, dunstet man aber den alkoholischen Auszug ein, vermischt den Rückstand mit dem Wasserextrakt, so erhält man dann bei der Destillation mit Wasser ein nach dem Oel riechendes Destillat.

Procktor glaubt daher, dass die Oelbildung möglicherweise auf den Principien, wie des Bittermandelöls aus dem Amygdalin und die des Senföls beruhe.

Zur Isolirung eines solchen gepaarten Körpers wurde die Rinde mit

Alkohol ausgezogen, letzterer vom Auszug abdestillirt, der Rückstand mit Bleioxyd digerirt, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, eingedunstet und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen. Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung wurde eine gummiähnliche, amorphe, jedenfalls noch unreine Masse erhalten, welche Procktor Gaultherin nannte.

Der trocknen Destillation unterworfen liefert das Gaultherin Gaultheriaöl neben brenzlichen Produkten; auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure tritt die Oelbildung ein. Mit NO^5 der Destillation unterworfen erhält man in der Vorlage in Alkohol lösliche Nadeln; rauchende Salpetersäure löst es gelblich und scheidet gelbe Krystalle aus. Mit Baryt-Wasser gekocht bildet sich aus dem Gaultherin eine krystallisirbare Säure (Gaultherinsäure); letztere ist löslich in Aether, mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen liefert sie Gaultheriaöl. Procktor.

Es scheint sonach das Gaultherin eine Art Oleogen zu sein. Eine dem Emulsin oder Myrosin ähnliche Substanz, welche eine Oelbildung mit dem Gaultherin veranlasste, konnte in dem wässrigen Auszug der Rinde nicht gefunden werden (Procktor).

Guacin. Bittere Substanz der unter dem Namen Guaco (v. Micania Guaco Humb.) in dem Handel vorkommenden Drogue; von Fauré (Berzel. Jahrb. XVII. 313) abgeschieden.

Gelbliche Masse, bei 100° C. schmelzend, in jedem Verhältniss in Aether und Alkohol löslich, auch in siedendem Wasser löst es sich, beim Erkalten scheidet sich aber der grösste Theil wieder ab. Fauré.

Hopfenbitter (Lupulite). Die Deckschuppen der Fruchtähren des Hopfens (Humulus Lupulus) sind an der inneren Basis mit vielen, kleinen, gelben, glänzenden, rundlichen Körnchen bedeckt, welche auch auf den jungen Trieben der Blätter entstehen, aber dort abfallen, wenn sie älter werden. Diese Körnchen enthalten den eigentlich wirksamen Bestandtheil des Hopfens und man hat dieselben Hopfenmehl (Lupulin Ives) genannt.

Nach Ives (Berzel. Jahrb. II. 121) enthält das Lupulin: 5 Th. Gerbstoff, 10 Th. in Alkohol löslichen Extraktivstoff, 11 Th. eines eigenthümlichen, in Wasser und Alkohol löslichen, bitteren Stoffes, 12 Th. Wachs, 36 Th. Harz und 46 Th. unlöslichen harzartigen Rückstand.

Die von dem Lupulin sorgfältig befreiten Fruchtschuppen enthalten nichts von dem eigenthümlichen bitteren Stoffe des Lupulins (Ives).

Personne (L—K. Jahrb. 1854. 653) erhielt bei der Destillation des Lupulins mit Wasser ein flüchtiges Oel $C^{22}H^{18}O^2$ und Baldriansäure.

Payen und Chevallier (L. Gmelins Handb. d. th. Ch. 3. Aufl. 923) geben folgende Methoden zur Abscheidung des Hopfenbitters an.

1) Man zieht das mit Wasser erschöpfte Lupulin mit Weingeist aus,

dunstet die unklare Lösung ein, bis sich alles Harz abgeschieden hat und trocknet die übrige Flüssigkeit ein.

2) Man kocht das mit wenig Wasser behandelte Lupulin mit Wasser aus, dampft ein, zieht das Extrakt mit Weingeist aus, filtrirt, dunstet ein, löst den Rückstand in Wasser, dampft das Gelöste ein, zieht den Rückstand mit Aether aus und trocknet das Ungelöste.

Eigenschaften. Gelbweisse, undurchsichtige oder rothgelbe durchsichtige Masse; zeigt beim Erhitzen schwachen Geruch, schmeckt stark und rein bitter; neutral. Beim starken Erhitzen schmilzt es und verbrennt mit Flamme. Das Hopfenbitter braucht 200 Th. kochendes und noch mehr kaltes Wasser zur Lösung. Die Lösung schäumt beim Schütteln; trübt sich beim Abdampfen und bedeckt sich mit einer rothgelben Haut, die sich allmälig zu einer geschmolzenen harzähnlichen Masse vereinigt. In Alkohol ist das Hopfenbitter leicht löslich, in Aether nur wenig. Säuren und Alkalien verändern die wässrige Hopfenbitterlösung nicht; Bleiessig und Gerbsäure bringen keine Fällung hervor. Payen und Chevallier.

Lufttrockner Hopfen (Fruchtähren) enthalten durchschnittlich 12 pC. Lupulin (P. u. Ch.).

Laricin. Trommsdorff (Berzel. Lehrb. B. 7. 443) gibt an, dass der Lerchenschwamm (Boletus laricis) zwei harzartige Körper enthalte, einen bitteren und einen geschmacklosen. Beide werden von Weingeist ausgezogen und betragen 60—70 pC.

Dunstet man den weingeistigen Auszug des Lerchenschwammes ein und zieht den Rückstand mit 80procent. Alkohol aus, so bleibt der geschmacklose Körper zurück, während der bittere sich in Lösung befindet und durch Verdunstung derselben erhalten wird (Trommsdorff).

Eigenschaften. Das bittere Lerchenschwammharz ist rothbraun, auf dem Bruch glänzend, gibt beim Zerreiben ein gelbbraunes Pulver. Es riecht süsslich, seine alkoholische Lösung reagirt sauer und schmeckt bitter. Aether löst es auf, aber nicht Terpentinöl (Unterschied von Jalappenharz), auch Essigsäure und ätzende Alkalien lösen es.

Die geschmacklose Substanz des Lerchenschwamms (von Trommsdorff Pseudowachs genannt) stellt ein weisses geruchloses Pulver dar, welches beim Erhitzen zähe wird, ohne eigentlich zu schmelzen; es verbrennt mit Flamme und ist stickstofffrei. Unlöslich in Wasser, absolutem Alkohol, Aether und ätherischen Oelen; löslich in 60—70 procent. Weingeist. Aetzende Alkalien lösen es mit gelber Farbe zu schäumender Flüssigkeit, Säuren fällen es daraus wieder. Salpetersäure löst es zu einer grünlichen, conc. Schwefelsäure zu einer rothen Flüssigkeit, welche letztere durch Wasser gefällt wird. Trommsdorff.

Martius (Buchners Repert. (2) B. 41. 92) schied aus dem Lerchenschwamme ein weisses amorphes Pulver ab, welches er Laricin nennt und nach Will der Formel $C^{14}H^{12}O^{4}$ entspricht. Dasselbe

löst sich in Alkohol und Terpentinöl leicht und bildet mit kochendem Wasser einen Kleister; schmeckt bitter (Martius).

H. Ludwig fand ein Originalpräparat von Martius völlig geschmacklos, sowohl für sich als auch in alkoholischer Lösung. Er hält deshalb das Martius'sche Laricin für identisch mit dem Pseudowachs von Trommsdorff.

Lycopin. Harzartige Substanz aus Lycopus europaeus.

Blassgelbliche, harte brüchige Masse, sehr bitter, etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Alkalien. Geiger (G—L. org. Ch. 5. Aufl. 1080).

Lupinin. Cassola (Berzel. Jahrb. XV. 343) will aus den Bohnen von Lupinus albus mittelst Alkohol eine eigenthümliche bittere Substanz ausgezogen haben, die er Lupinin nennt. Grünliche, hygroskopische, bittere Masse, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. Cassola.

Monesin. Von Payen und O. Henry (Berzel. Jahrb. XXII. 466) in der Monesiarinde (von Chrysophyllum glycophlaeum Cas.) gefunden.

Man erhält es durch Ausziehen der Rinde mit Weingeist, Vermischen des Auszuges mit Kalkhydrat, Filtriren und Abdestilliren des Weingeistes. Der Rückstand wird zur Extraktdicke eingedunstet, mit Wasser ausgezogen, die wässrige Lösung mit Thierkohle behandelt und eingedunstet stellt das Monesin dar.

Es bildet eine durchscheinende, schwach gelbliche Masse, leicht zu weissem Pulver zerreiblich. Geruchlos, von bitterem, hintennach scharfem Geschmack. Leicht löslich in Wasser und Weingeist; wenig löslich in absolutem Alkohol und Aether. Seine Lösungen schäumen stark beim Schütteln, es ähnelt insofern dem Saponin und Senegin (Berzelius).

Mudarin. Unter diesem Namen beschreibt Duncan (Berzel. Jahrb. XII. 269) eine eigene nicht krystallisirbare Substanz, welche er aus der Wurzelrinde von Calotropis Madarii, einem der Ipecacuanha ähnlichen Brechmittel, erhielt.

Das alkoholische Extrakt der Rinde wird mit Wasser ausgezogen, beim Verdunsten der wässrigen Lösung bleibt das Mudarin zurück.

Durchsichtige, hellbraune Masse von ekelhaft bitterem Geschmack. In kaltem Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether.

Das Mudarin besitzt die merkwürdige Eigenschaft, dass seine conc. wässrige Lösung bei 25° C. sich trübt, bei 35° C. gelatinirt, bei 37° C. sich zu einem Coagulum zusammenzieht, welches bei 82° C. eine Masse von pechartiger Consistenz gibt.

Das so modificirte Mudarin löst sich in frisch aufgegossenem Wasser nicht sogleich, wohl aber nach einigen Tagen der Berührung. Von Weingeist wird die Löslichkeit sogleich wieder hergestellt, aber das Gerinnungsvermögen tritt erst dann wieder ein, wenn durch Wasserzusatz aller Weingeist entfernt wird. Duncan.

Narcitin. Jourdain (Buchners Repert. (2) R. XXI. 338) gibt an, in

der Zwiebel und überhaupt in allen Theilen der weissen Narcisse einen eigenthümlichen weissen Stoff gefunden zu haben, welchen er Narcitin nennt.

Durchscheinend, farblos, von schwachem Geruch und Geschmack, hygroskopisch, leicht löslich in Alkohol und Wasser, wirkt purgierend. Auch andere Species von Narcissus sollen diesen Stoff enthalten. Jourdain.

Physalin $C^{28}H^{16}O^{10}$.

Von Chautard und Dessaignes (L — K. Jahrb. 1852. 671) in Physalis Alkekengi entdeckt.

Darstellung. Die Blätter genannter Pflanze werden mit Wasser ausgezogen, der Auszug mehremal tüchtig mit Chloroform geschüttelt, welches das Physalin aufnimmt und beim Verdunsten als schwach gelbliches Pulver absetzt. Durch Auflösen in heissem Weingeist, Behandeln der Lösung mit Thierkohle und Ausfällen mit Wasser wird es gereinigt.

Eigenschaften. Gelblichweisses, amorphes Pulver, Anfangs schwach, dann deutlich und anhaltend bitter schmeckend. Bei 180° C. erweicht es, kommt bei 190° C. in teichiges Schmelzen, färbt sich und wird blasig. Verbrennt mit russender Flamme. Wenig löslich in kaltem, etwas in siedendem Wasser, in Aether ist es ebenfalls nur wenig löslich, aber leicht in Alkohol und Chloroform. Warme Ammoniakflüssigkeit löst es auf, beim Verdunsten der Lösung bleibt es ammoniakfrei zurück.

Ammoniakalischer Bleiessig fällt das Physalin in blassgelben Flocken, der Niederschlag besteht aus: 3PbO, $C^{28}H^{15}O^{9}$.

Das Physalin nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Cnicin. Chart. u. Dessaig.

Rhabarberbitter. So vielfach auch die Rhabarber Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen ist, so ist uns doch die Natur des eigentlich bitter schmeckenden Princips derselben noch völlig unbekannt.

Die früher unter dem Namen: Rhein, Rheumin, Rhabarbersäure, Rhabarbergelb bezeichneten Stoffe haben sich nach neueren Untersuchungen als mehr oder weniger reine Chrysophansäure (Rheinsäure, Parietinsäure) herausgestellt (Berzel. Jahrb. XXV. 678).

Ebenso auch ist das Rumicin von Riegel (Pharm. Centralbl. 1841. 697) und das Lapathin von Herberger (Chem. Centralbl. 1858. 795) identisch mit der Chrysophansäure.

Die Chrysophansäure ist im reinsten Zustande beinahe geschmacklos und ebenso besitzen die von Bley und Diesel aus der Rhabarber abgeschiedenen Harze (Phäoretin, Erythroretin und Aporetin) nicht den eigenthümlichen bitteren Geschmack der Rhabarber.

Das von Schröder, Brandes, Hornemann, Herberger und Henry abgeschiedene Rhabarberbitter, wovon sie 14—26 pC. in der Rhabarber fan-

den, sind bittere Extrakte, also Gemische verschiedener Substanzen. Ebenso auch sind die von Pfaff und Peretti aus der Rhabarber abgeschiedenen bitteren extractartigen Stoffe als Gemenge anzusehen (Berzel. Lehrb. B. 7. 372).

Perettis Rhabarberbitter stellt eine hellgelbe, durchscheinende, bittere Masse dar, die sich pulvern lässt; beim Kauen an den Zähnen klebend; schwer löslich in Wasser (sowohl reinem als saurem), löslich in Alkohol und Aether.

Dulk (Berzel. Jahrb. XX. 412) schied ein Rhabarberbitter (Rhein) ab durch Ausziehen der Rhabarber mit Ammoniak (?) und beschreibt es als eine rothgelbe, hygroskopische, dann extraktartige Masse, von Geruch und Geschmack der Rhabarber.

Beim Schmelzen gibt es einen gelben Dampf oder Rauch aus. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Schwefelsäure löst es mit rothgelber Farbe, Wasser scheidet daraus einen gelben Niederschlag ab. Von Salpetersäure wird es zu einer trüben Flüssigkeit gelöst, die mit Wasser verdünnt einen Absatz bildet (Dulk).

Nur neue Untersuchungen können über das Rhabarberbitter Licht verschaffen.

Scordiin. Von Winckler (Berzel. Lehrb. B. 7. 470) aus Teucrium Scordium abgeschieden.

Darstellung. Der weingeistige Auszug der Pflanze wird mit $^1/_8$ Wasser vermischt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand filtrirt und mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, das Filtrat mit Schwefelsäure von Blei befreit, ein etwaiger Ueberschuss von Schwefelsäure durch kohlens. Bleioxyd entfernt und die bleifreie Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht; der trockne Rückstand mit Aether behandelt, wo beim Verdunsten der ätherischen Lösung das Scordiin zurückbleibt. Durch Waschen mit Wasser wird es gänzlich gereinigt.

Eigenschaften. Honiggelbe, fast durchsichtige Masse, nach dem völligen Trocknen zu weissem Pulver zerreibbar. Von angenehmen aromatischen, stark bitterem Geschmack, in der Wärme zu einem öligen blassgelben Körper schmelzend. Bei stärkerer Hitze wird es zersetzt. Das Scordiin ist unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in siedendem, löslich in Weingeist und Aether. Conc. Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe auf, Alkalien mit gelber, letztere gehen bald in braun über. Winckler.

Dieser Bitterstoff verdient näher untersucht zu werden, weil er Licht zu verbreiten verspricht über den Zusammenhang der Bitterstoffe der Labiaten mit den ätherischen Oelen derselben (H. Ludwig).

B. Kratzend schmeckende Stoffe.

I. Unterabtheilung. Glykoside.

Gepaarte Zuckerverbindungen von kratzendem Geschmack.

1. Gruppe. Basen bildende Glykoside.

Glykoside mit entschieden basischen Eigenschaften, gewissermassen den Uebergang von den Bitterstoffen zu den Alkaloiden bildend.

Als solches ist bis jetzt nur eins bekannt, das

Solanin $C^{86}H^{70}NO^{32}$ (Zwenger und Kind).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 1650.
Moitessier: Compt. rend. 1856. 979.
Zwenger u. Kind: Ann. Ch. Ph. Febr. 1859. 244 u. Mai 1861. 129.
O. Gmelin: ebendas. Mai. 1859.
Delffs: K—W. Jahrb. 1859. 404.

Die Literatur über das Solanin ist bedeutend angeschwollen und doch ist man erst ganz kürzlich über die wahre Constitution desselben ins Klare gekommen.

Allgemein wurde es immer für einen stickstoffhaltigen basischen Körper gehalten, ja Zwenger und Kind zeigten sogar, dass es durch Einwirkung von verdünnten Säuren in eine noch stärkere Basis, als das Solanin selbst, das Solanidin und Zucker gespalten werden könne. Nur O. Gmelin, welcher das Solanin fast gleichzeitig mit Zwenger untersuchte, wollte es stickstofffrei gefunden haben und erklärte, dass es nur hartnäckig einen stickstoffhaltigen Körper zurückhalte, welcher aber bis auf ein Minimum daraus entfernt werden könne. Mit Säuren bilde es zwar Salze, die aber in reinem Zustande stickstofffrei seien.

Ganz kürzlich haben nun Zwenger und Kind diesen Gegenstand zu einer abermaligen gründlichen Untersuchung gemacht, woraus mit Sicherheit hervorgeht, dass das Solanin als eine stickstoffhaltige Basis zu betrachten ist und stellt dasselbe das erste Beispiel eines Glyco-Alkaloids dar.

Vorkommen. Das Solanin wurde von Desfosses in den Beeren von Solanum nigrum entdeckt, dann auch von demselben in den Beeren von Solanum tuberosum gefunden. Später wiesen es Payen und Chevallier fast in allen Theilen von Solanum verbascifolium nach; ferner Winckler in den Bittersüssstengeln. Otto fand es in allen Theilen von Solanum tuberosum, am reichlichsten in den Keimen derselben. Auch in der Kartoffelbranntweinschlempe wies es derselbe nach.

Nach John und Magendie findet sich das Solanin in den Pflanzen an Aepfelsäure gebunden; nach Peschier an eine eigenthümliche (noch zu bestätigende) Säure (Solansäure).

Darstellung.

1) Nach Wackenroder. Die frischen Kartoffelkeime werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser kalt ausgezogen; der abgepresste Auszug durch Stehenlassen geklärt und mit Kalkhydrat gefällt, der getrocknete Niederschlag wird mit 84procentigem Alkohol ausgekocht. Aus der eingedunsteten alkoholischen Lösung scheidet sich das Solanin theils krystallinisch, theils gallertartig amorph aus.

2) Reuling zieht die nicht über vier Zoll langen Kortoffelkeime mit verdünnter Schwefelsäure aus; erhitzt den sauren Auszug bis zum Sieden und fällt mit Ammoniak. Der erhaltene Niederschlag wird mit Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos erscheint, sodann mit heissem Alkohol ausgezogen, wo beim Verdunsten das Solanin herauskrystallisirt.

3) Nach Otto fällt man den wässrigen, schwefelsäurehaltigen Auszug der Kartoffelkeime mit Bleizucker, versetzt das Filtrat mit Kalkmilch und zieht den entstehenden Niederschlag mit 80procentigem Alkohol aus. Durch Verdunsten des alkoholischen Auszugs, wiederholtes Auflösen des erhaltenen Solanins in Weingeist und Krystallisirenlassen erhält man es rein.

4) Henry zieht die gepulverten Bittersüssstengel mit Weingeist von 0,865 spec. Gewicht, welchem $^1/_{34}$ Schwefelsäure zugesetzt ist, aus; versetzt den Auszug mit überschüssigem Kalkhydrat, zersetzt den erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und fällt die von Gyps abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak. Das gefällte Solanin wird mit Wasser gewaschen, durch Auflösen in Alkohol und Verdunstenlassen rein erhalten.

Das oft gallertartige Ausscheiden des Solanins aus alkoholischer Lösung, besonders des aus den Kartoffelkeimen erhaltenen, welches nach Reuling von einer eigenthümlichen fremden Substanz herrührt

und in dem getrockneten Solanin unter dem Mikroskop als dunkle Punkte erscheint (Wackenroder), reinigt man von letzterem durch wiederholtes Waschen mit ammoniakalischem Wasser oder verdünnter Kalilauge. Baumann gelang es durch dieses Verfahren, aus gallertartigem, beim Eintrocknen hornartig gewordenem Solanin, schön weisses krystallinisches darzustellen.

Nach Zwenger und Kind ist das erhaltene Solanin erst dann für rein zu erklären, wenn es sich in mässig concentrirter Salzsäure vollkommen ohne alle und jede Trübung löslich zeigt. Bei den erwähnten Darstellungsmethoden, besonders da wo heisse verdünnte Schwefelsäure angewendet wird (Reulingsche), tritt nämlich gar leicht eine Spaltung ein und die geringste Verunreinigung mit dem dabei entstehenden neuen Alkaloid (Solanidin) lässt sich auf diese Weise leicht erkennen, weil dessen salzsaure Verbindung in der überschüssig zugesetzten Salzsäure beinahe unlöslich ist.

Die kürzeren und frischen Kartoffelkeime geben die grösste Ausbeute (Zwenger und Kind).

Eigenschaften. Das Solanin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, feinen, platten, rechtwinkeligen Säulen (Payen und Chevallier); in feinen Nadeln (Otto); in farblosen, seidenglänzenden Nadeln (O. Gmelin); aus heisser concentrirter alkoholischer Lösung in feinen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die unter dem Mikroskop als rechtwinkelige vierseitige Prismen erscheinen (Zwenger und Kind). Eine kalt dargestellte weingeistige Lösung des reinen Solanins liefert beim Verdunsten keine amorphe Masse, wie Wackenroder angibt, sondern scheidet dieselben in feinen Nadeln aus (Zw. u. K.).

In kaltem Alkohol löst sich das Solanin nur schwierig, leicht dagegen in siedendem; in Wasser und Aether ist es beinahe unlöslich. Trocken ist es geruchlos, angefeuchtet soll es einen schwachen Geruch nach abgekochten Kartoffeln besitzen (Baumann). Es schmeckt schwach bitter und etwas brennend, im Halse anhaltendes Kratzen verursachend. Reagirt ausserordentlich schwach alkalisch; diese Reaction ist nur dann zu erkennen, wenn man eine warme weingeistige Lösung des Solanins wiederholt auf einem schwach gerötheten Lakmuspapier eindunsten lässt, wodurch eine bläuliche Färbung hervorgerufen wird.

Das Solanin schmilzt erst, indem es schon vorher seine weisse Farbe verliert, bei etwa 235° C. zu einer gelblich gefärbten Masse, die beim Erkalten amorph erstarrt. In stärkerer Hitze wird es zersetzt, wobei man einen Geruch nach verbranntem Zucker wahrnimmt. Geschieht die Erhitzung in geschlossenen Räumen, so erhält man ein krystallinisches Sublimat von Solanidin. Bei rasch ausgeführter trockner Destillation liefert das Solanin eine saure, zum grössten Theil zäh- und dickflüssige Masse, die neben anderen Produkten vorzugsweise Solanidin enthält (Zwenger u. Kind).

Concentr. Schwefelsäure färbt das Solanin schön orange; diese Farbe geht aber bald in dunkelviolett, zuletzt in braun über. Conc. Salpetersäure löst das Solanin in der Kälte leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, aber schon nach einiger Zeit nimmt die nicht zu verdünnte Flüssigkeit eine prachtvolle bläulichrothe Farbe an, die aber bald wieder unter Ausscheidung eines braunen harzartigen Körpers verschwindet. In der Wärme zersetzt die Salpetersäure das Solanin, die Flüssigkeit färbt sich gelb und nach längerem Stehen scheiden sich weisse Krystalle aus.

Kalilauge zersetzt das Solanin auch beim längeren Kochen nicht; salpetersaures Silberoxyd und Goldchlorid werden beim Erhitzen davon reducirt, die kalische Kupferoxydlösung erfährt dagegen beim Kochen keine Veränderung (Z. u. K).

Jodwasser bringt selbst in einer sehr verdünnten Solaninlösung eine bräunliche bis braune Färbung hervor. Es ist dies die empfindlichste Reaction (Otto).

Verdünnte Säuren lösen das Solanin mit Leichtigkeit auf und bilden damit neutrale und nach Umständen auch saure Salze, die gewöhnlich aber nur in amorphem Zustande erhalten werden können. Die neutralen Salze reagiren alle schwach sauer, besitzen einen bitteren und stark brennenden Geschmack, lösen sich leicht in Alkohol, woraus sie sich meistens in farblos-durchsichtigen gallertartigen Massen beim Verdunsten ausscheiden. In Aether sind sie beinahe unlöslich, von wenig Wasser werden sie dagegen leicht aufgelöst, bei mehr Wasser tritt jedoch fast immer, namentlich beim Erwärmen Zersetzung ein, indem sie in Solanin und Säure zerlegt werden.

Salzsaures Solanin. Man erhält es durch Lösen des Solanins in Weingeist unter Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure und Fällen mit Aether. Durch wiederholtes Lösen des Niederschlags in Weingeist und Fällen mit Aether wird es gereinigt.

In feuchtem Zustande gelatinös, an der Luft zu einer farblos-durchsichtigen Masse eintrocknend, die zerrieben ein weisses Pulver liefert. Von überschüssigem Wasser wird es nur schwierig zersetzt. Es entspricht der Formel $C^{86}H^{70}NO^{32}$, HCl.

Saures schwefelsaures Solanin. Man erhält es analog dem salzsauren Salz.

Amorphe, durchsichtige, stark sauer reagirende Masse; leicht löslich in Wasser und Alkohol und selbst beim Kochen der Lösung keine Zersetzung erleidend. Bei 100° C. getrocknet entspricht es der Zusammensetzung $C^{86}H^{70}NO^{32}$, 2HO, $2SO^3$.

Neutrales schwefelsaures Solanin. Durch Auflösen des vorigen Salzes in Wasser unter Zusatz von überschüssigem Solanin dargestellt.

Farblose, durchsichtige, gummiartige Masse, schwach sauer und durch überschüssiges Wasser leicht zersetzbar. Entspricht der Formel $C^{86}H^{70}NO^{32}$, HO, SO^3.

Oxalsaures Solanin. Man erhält es, wenn Solanin im Ueberschuss mit einer wässrigen Lösung von Oxalsäure in Berührung gebracht wird und die erhaltene Lösung unter der Luftpumpe verdunstet.

Weisse, harte, krystallinische Krusten, unter dem Mikroskop feine Nadeln zeigend. Leicht löslich in kaltem Wasser, überschüssiges Wasser zersetzt es nicht, aber beim Kochen scheidet sich Solanin aus. Bei 100° C. getrocknet entspricht es der Formel

$$2(C^{86}H^{70}NO^{32}), 2HO, C^4O^6.$$

Das oxalsaure Solanin enthält Krystallwasser, dessen Menge aber, wegen des beigemengten amorphen (wahrscheinlich wasserfreien) Salzes schwer zu ermitteln ist. Bei einer Bestimmung erhielten Zwenger und Kind 6,16 p. C. HO = 14 Atomen.

Mit **Essigsäure** verbindet sich das Solanin ebenfalls; diese Verbindung ist aber sehr wenig beständig, da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur $\bar{A}$ verliert.

Salzsaures Solanin mit Platinchlorid.

Dieses Doppelsalz erhält man, wenn Solanin in Weingeist unter Zusatz von freier Salzsäure gelöst wird, sodann Platinchlorid im Ueberschuss zugesetzt und nach einiger Zeit die Doppelverbindung mit Aether gefällt wird. Durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen mit Aether wird es gereinigt.

Gelb gefärbte, durchsichtige, amorphe, spröde Masse, deren Pulver in hohem Grade hygroskopisch ist. Die Verbindung reagirt schwach sauer, löst sich ohne Zersetzung in kochendem Wasser (grosser Unterschied von den Platindoppelverbindungen anderer pflanzlichen Alkaloide) und noch leichter in Weingeist. Entspricht der Formel $C^{86}H^{70}NO^{32}, HCl + PtCl^2$. **Zwenger und Kind.**

Spaltung des Solanins.

Erwärmt oder kocht man Solanin mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (auch Oxalsäure), so spaltet es sich in das stärker basische **Solanidin** und **Zucker**. Das gebildete Solanidinsalz, welches in der verdünnten Säure kaum löslich ist, scheidet sich meistens krystallinisch aus.

$$\underset{\text{Solanin}}{C^{86}H^{70}NO^{32}} + 6HO = \underset{\text{Solanidin}}{C^{50}H^{40}NO^2} + \underset{\text{Zucker.}}{3(C^{12}H^{12}O^{12})}$$

Zwenger und Kind.

Auch tritt die Spaltung schon, wenn SO^3 oder HCl eine gewisse Concentration besitzen, bei gewöhnlicher Temperatur ein, so dass eine vollkommen klare, in der Kälte dargestellte schwefel- oder salzsaure Solaninlösung nach einigem Stehen einen voluminösen gelblich gefärbten

Niederschlag ausscheidet, der aber keine Solanidinverbindung mehr enthält, sondern die Salze zweier neuen Alkaloide, die durch die Einwirkung der concentrirten Säuren auf das frei gewordene Solanidin entstanden sind (Z. und K.).

Solanidin $C^{50}H^{40}NO^{2}$.

Darstellung. Man erhält das Solanidin leicht, wenn man Solanin in sehr verdünnter überschüssiger Schwefelsäure löst und die Lösung so lange kocht, bis die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe angenommen hat und sich zu trüben anfängt. Beim Erkalten scheidet sich das schwefelsaure Solanidin zum grössten Theil als weisses krystallinisches Pulver aus. Erhitzt man über diesen Punkt hinaus, so scheidet sich das Solanidinsalz als harzartige Masse ab, die aber beim Uebergiessen mit Wasser nach und nach krystallinisch wird.

Das erhaltene schwefelsaure Solanidin wird mit kohlensaurem Baryt zersetzt und aus dem Gemisch von Solanidin, kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt, ersteres mittelst heissem absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten der filtrirten alkoholischen Lösung scheidet sich das Solanidin in weissen undeutlichen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden.

Vortheilhafter und bequemer erhält man das Solanidin durch Spaltung des Solanins mit verdünnter Salzsäure. Das salzsaure Solanidin scheidet sich rascher und vollständiger aus und kann ohne erheblichen Verlust ausgewaschen werden. Das salzsaure Solanidin zersetzt man in weingeistiger Lösung mit Ammoniak. Der weisse gelatinöse Niederschlag von Solanidin wird zuerst aus Alkohol und zuletzt aus Aether auskrystallisirt. Zwenger und Kind.

Eigenschaften. Das Solanidin krystallisirt aus ätherischer oder weingeistiger Lösung in sehr feinen langen, farblosen Nadeln, von ausgezeichnetem Seidenglanz. Bei sehr langsamer Verdunstung einer concentrirten ätherischen Lösung erhält man es zuweilen in derberen und ausgebildeteren Krystallen, die unter der Loupe vierseitige Prismen darstellen. Für sich schmeckt es kaum bitterlich, wegen seiner Schwerlöslichkeit, in alkoholischer Lösung hingegen schmeckt es bitter und etwas adstringirend.

Bei 100° C. bleibt das reine Solanidin unverändert, während unreines sich gelblich oder bräunlich färbt. Erst über 200° C. schmilzt es zu einer schwach gelblichen Masse, die beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrt. Ueber den Schmelzpunkt hinaus schnell erhitzt, sublimirt es leicht, namentlich wenn Luftwechsel stattfindet, unter Zurücklassung eines sehr geringen kohligen Rückstandes.

Conc. Schwefelsäure färbt das Solanidin alsbald und löst es allmälig zu einer dunkelrothen Flüssigkeit auf, die, wie schon beim Solanin erwähnt, kein schwefelsaures Solanidin mehr, sondern die Salze

zweier neuen Alkaloide enthalten soll. Lässt man auf das Solanidin eine weniger concentrirte Schwefelsäure einwirken, so scheidet sich nach längerem Stehen ein gelblich gefärbter Niederschlag aus, der dieselben, eben erwähnten Verbindungen enthalten soll. Bei Einwirkung von noch verdünnterer SO^3 auf das Solanidin, unter Zusatz von wenig Alkohol, um das gebildete schwefelsaure Salz in Lösung zu erhalten, erhält man nach längerem Stehen eine bläulichrothe Flüssigkeit, deren Färbung aber bald wieder abnimmt. Es lassen sich auf diese Weise selbst noch sehr geringe Mengen von Solanidin nachweisen (Z. und K.).

Conc. Salpetersäure verwandelt das Solanidin in der Kälte nach und nach in eine rosenrothe ölartige Flüssigkeit, die beim Erhitzen unter heftiger Oxydation zersetzt und aufgelöst wird.

Kalilauge verändert das Solanidin nicht, selbst bei anhaltendem Kochen. Weder salpetersaures Silberoxyd, noch Goldchlorid, noch die kalische Kupferoxydlösung wird von demselben reduzirt.

Das Solanidin reagirt etwas stärker alkalisch wie das Solanin und bildet mit Säuren neutrale und saure Salze, die in der Regel leicht krystallinisch erhalten werden können.

Die neutralen Salze reagiren kaum oder doch nur schwach sauer, schmecken stark bitter und adstringirend und zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und Säuren aus; in Alkohol hingegen lösen sie sich leicht.

Aus den Lösungen der Solanidinsalze fällen Alkalien das Solanidin vollständig aus, als weissen gelatinösen Niederschlag.

Salzsaures Solanidin. Wird erhalten, wenn man Solanidin in Weingeist unter Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure löst und dann solange Aether hinzufügt, bis die Flüssigkeit eine Trübung zeigt. Das Salz scheidet sich nach einiger Zeit an den Wänden des Gefässes krystallinisch aus. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist wird es gereinigt.

Rhombische Säulen mit Endflächen und brachydomatischer Zuschärfung. Beinahe unlöslich in Aether, nur sehr wenig löslich in Wasser und freier Salzsäure; leicht löslich in Alkohol. Es ist unzersetzt flüchtig.

Seine Formel entspricht $C^{50}H^{40}NO^2$, HCl.

Salpetersaures Solanidin. Man erhält es analog dem salzsauren Salz.

Büschelförmig gruppirte, nadelförmige Säulen, von kaum saurer Reaction; nur wenig löslich in Wasser und durch kochendes Wasser zersetzbar.

Schwefelsaures Solanidin. Das Solanidin scheint eine besondere Neigung zu besitzen, mit Schwefelsäure zunächst ein saures Salz zu bilden, das sich dann seinerseits mit neutralem Salz in wechselnden Verhältnissen vereinigt. Eine Trennung der beiden Salze ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Salzsaures Solanidin mit Platinchlorid.

Man erhält diese Doppelverbindung, wenn man zu einer Lösung von Solanidin in salzsäurehaltigem Weingeist Platinchlorid im Ueberschuss setzt, und die Flüssigkeit unter beständigem Umrühren in kaltes Wasser giesst, wodurch das gebildete Doppelsalz in gelblich gefärbten Flocken gefällt wird. Man reinigt dasselbe durch Lösen in kochendem Alkohol und Versetzen der warmen Lösung mit Wasser so lange, bis constante Trübung eintritt; beim Erkalten scheidet es sich dann rein aus.

Gelblich gefärbtes Pulver, von schwachsaurer Reaction; wenig in Wasser aber leicht in Alkohol löslich.

Seine Zusammensetzung entspricht $C^{50}H^{40}NO^2$, HCl + $PtCl^2$. Zwenger und Kind.

2. Gruppe. Harzbildende Glykoside.

Wir bezeichnen damit solche kratzend schmeckende Glykoside, deren, neben dem Zucker auftretende Spaltungsprodukte, harzartige Eigenschaften besitzen. Ihre wässrigen Lösungen schäumen meistens stark beim Schütteln.

Saponin $C^{24}H^{20}O^{14}$ (Rochleder und Schwarz).

Syn. Struthiin; Githagin.

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 794.
Bolley: Ann. Ch. Ph. XC. 211.
Overbeck: Arch. Pharm. (2) LXXVII. 134.
Scharling: L—K. Jahrb. 1850. 549.
Bussy: ebendas. 1851. 565.
Malapert: ebendas.
Rochleder und Schwarz: ebendas. 1853. 554.
Gehlen: ebendas. 1854. 636.
Enz: Wittsteins Vierteljahrschr. p Ph. VIII. 27.

Vorkommen. Saponin wurde der kratzend schmeckende und in wässriger Lösung schäumende Stoff der Seifenwurzel (v. Saponaria officinalis) genannt. Es scheint ihm aber eine grössere Verbreitung zuzukommen: so ist nach Bussys Angabe Bleys Struthiin (in Gypsophyla struthium) und Scharlings Githagin (in Agrostemma Githago) identisch mit dem Saponin. Auch das von Gehlen in der Polygala senega entdeckte Senegin, scheint derselbe Körper zu sein (Bolley). Das Saponin findet sich ferner noch in der Guillayarinde (v. Guillaya saponaria) und in den Knollen von Arum maculatum (Enz).

Overbeck beobachtete zuerst die Glykosidnatur des Saponins, besonders Bolley und zuletzt Rochleder und Schwarz untersuchten es genauer.

Darstellung.

Man kocht die entschälte Seifenwurzel (Bolley), die nicht entschälte (Overbeck) mit 80 procent. Alkohol aus; behandelt die beim Erkalten sich

ausscheidenden weissen Flocken mit Aether um Fett zu entfernen, löst dieselben wieder in heissem Alkohol, entfärbt mit Thierkohle; beim langsamen Verdunsten des Filtrats scheidet sich das Saponin rein aus.

Auf dieselbe Weise verfährt man auch mit den anderen Saponin enthaltenden Pflanzentheilen.

Eigenschaften. Weisse, unkrystallisirbare, leicht zerreibliche, geruchlose Masse; von anfangs süsslichem, dann kratzendem Geschmack. Neutral; leicht Niesen erregend. Heisses Wasser löst es vollständig auf; diese Lösung schäumt, selbst in sehr verdünntem Zustande, beim Schütteln stark auf. Wässriger Alkohol löst es leicht auf, schwierig absoluter; in Aether ist es unlöslich.

Spaltung. Wird das Saponin mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure selbst Essigsäure erwärmt, so spaltet es sich in Chinovin und Zucker.

$$C^{24}H^{20}O^{14} = C^{12}H^{9}O^{3} + C^{12}H^{11}O^{11}$$

Saponin — Chinovin — Zucker.

Rochleder und Schwarz.

Bolley fand für das bei 100° C. getrocknete Saponin die Formel $C^{36}H^{28}O^{24}$; seine Spaltung erklärt er durch folgende Gleichung:

$$2(C^{36}H^{28}O^{24}) + 2HO = C^{24}H^{18}O^{10} + 4C^{12}H^{10}O^{10}$$

Saponin — Sapogenin — Zucker.

Er giebt aber selbst zu, dass der Gegenstand, wegen der Schwierigkeit das Saponin rein darzustellen, noch weitere Untersuchung bedarf.

Für das Senegin fand Bolley die Formel $C^{36}H^{24}O^{20}$ bei 100° C. getrocknet. Es unterschiede sich dasselbe demnach von Saponin durch ein Minus von 4HO. Er gibt folgende Spaltungsgleichung an:

$$2(C^{36}H^{24}O^{20}) + 10HO = C^{24}H^{18}O^{10} + 4C^{12}H^{10}O^{10}$$

Senegin — Sapogenin — Zucker.

Arthanatin (Saladin) oder Cyclamin (de Luca).

Von Saladin (Berzel. Jahrb. XI. 291) in der Wurzel von Cyclamen europaeum und der Primula veris gefunden; de Luca (K—W. Jahrb. 1857. 518; 1858. 523) untersuchte es weiter und beobachtete seine Glykosidnatur; Martius (K — W. Jahrb. 1859. 571) will es in Krystallen erhalten haben und gibt ihm die Formel $C^{40}H^{24}O^{20}$.

Darstellung. Die Wurzelknollen des Alpenveilchens werden wiederholt mit rektificirtem Weingeist macerirt, bei Abschluss des Lichtes. Die Auszüge durch Destillation von dem Weingeist befreit, der gelatinöse Rückstand im Wasserbade eingetrocknet, mit kaltem Weingeist ausgezogen und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das sich in weissen Massen abscheidende noch unreine Cyclamin wird durch Lösen in siedendem Weingeist und Erkaltenlassen gereinigt. de Luca.

Eigenschaften. Neutrale, geruchlose, scharf schmeckende, amorphe Substanz (de Luca); krystallisirbar (Martius); stickstofffrei; bei Einwirkung des Lichtes sich bräunend.

Kaltes Wasser bildet damit eine zähe Gallerte, später sich darin lösend. Die Lösung schäumt beim Schütteln; gerinnt wie eine Eiweisslösung bei 60—75° C. Das Gerinnsel löst sich beim längeren Zusammenstehen mit der Flüssigkeit wieder auf. Dreht das polarisirte Licht schwach nach links.

In Aether ist das Cyclamin unlöslich. Essigsäure löst es in der Kälte; beim Erwärmen dieser Lösung tritt keine Coagulation ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, später violettrother Farbe auf; Wasser fällt daraus einen weissen (?) Niederschlag. Salpetersäure zerstört es.

Schmelzendes Kali entwickelt mit dem Cyclamin Wasserstoffgas unter Bildung einer in Wasser schwer löslichen Säure. Die wässrige Cyclaminlösung absorbirt Chlor- und Bromdampf, wobei, ohne dass es sich bräunt, Gerinnung eintritt.

Giftig. de Luca.

Nach Schroff wirkt es rein scharf und nicht giftig.

Spaltung. Lässt man auf eine Cyclaminlösung Emulsin einwirken, so spaltet es sich in gährungsfähigen Zucker und Cyclamiretin (Bierhefe veranlasst diese Spaltung nicht). Salzsäure löst das Cyclamin auf; diese Lösung coagulirt bei 80° C. unter Bildung von Zucker (de Luca).

Martius erklärt die Spaltung durch folgende Gleichung (empirisch):

$$\underset{\text{Cyclamin}}{C^{40}H^{24}O^{20}} + 2HO = \underset{\text{Cyclamiretin}}{C^{28}H^{16}O^{12}} + \underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{10}O^{10}}$$

Smilacin (Folehi) $C^{42}H^{34}O^{14}$ (Delffs).

Syn. Pariglin; Sarsaparillin; Salsaparin; Parillinsäure.

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 798.
O. Gmelin: K—W. Jahrb 1859. 404.
Delffs: ebendas. 1859. 800.

Vorkommen. Das Smilacin findet sich in der Sarsaparillwurzel, nach Winkler auch in der China nova.

Darstellung. Die weingeistige Abkochung der Sarsaparillwurzel wird mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt und gleichzeitig mit Thierkohle digerirt, das Filtrat durch HS vom Blei befreit und nahezu eingedunstet, wo beim Erkalten das Smilacin herauskrystallisirt. Aus der Mutterlauge erhält man noch mehr Smilacin, wenn dieselbe mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag getrocknet und mit Weingeist digerirt wird; beim Verdunsten krystallisirt der Rest von Smilacin heraus. Walz.

Eigenschaften. Schuppige Krystalle, oder farblose glänzende, schiefe rhombische Säulen (Walz).

Schwerlöslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser und Alkohol; auch Aether und flüchtige Oele lösen es auf. Die wässrige und weingeistige Lösung schäumt wie Seifenwasser. Es schmeckt widrig bitter, kratzend; neutral.

Alkalien lösen es auf; Säuren fällen es wieder beim Neutralisiren; ein Ueberschuss von Säure löst es wieder.

Conc. Schwefelsäure färbt das Smilacin dunkelroth violett, zuletzt gelb. Löst man Smilacin in Salzsäure und verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade, so scheidet sich das Smilacin in besonders schönen Krystallen aus.

Salpetersäure färbt es gelb und zersetzt es langsam. Das krystallisirte Smilacin soll bei 100° C. 8,56 pC. Wasser verlieren.

Nach O. Gmelin ist es ein Glykosid; weitere Angaben fehlen aber noch.

Convallarin und Convallamarin.

Walz: Wittsteins Vierteljahrschr. VIII. 259.

Vorkommen. Nach Walz enthalten die Maiblumen (Convallaria majalis) zwei Glykoside: das kratzend schmeckende, krystallisirbare Convallarin und das bitter schmeckende nicht krystallisirbare Convallamarin.

Darstellung. Die vor oder nach dem Blühen gesammelte Pflanze wird getrocknet und mit Weingeist von 0,840 spec. Gewicht wiederholt ausgezogen; die vereinigten und filtrirten Auszüge mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und der Weingeist abdestillirt. Beim Erkalten des Destillationsrückstandes scheiden sich zahlreiche Krystalle von Convallarin aus, noch gemengt mit Harz, Chlorophyll etc. Man sammelt dieselben (die Mutterlauge enthält das Convallamarin), presst sie und behandelt sie mit Aether, welcher Harz und Chlorophyll löst und die Krystalle als lose zusammenhängende Masse zurücklässt, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Walz.

Eigenschaften des Convallarins. Farblose gerade rektanguläre Säulen von kratzendem Geschmack, besonders in alkoholischer Lösung. Bei 100° C. verändert es sich noch nicht, weiter erhitzt, schmilzt es und verkohlt zuletzt.

In Wasser ist es kaum löslich, ertheilt aber demselben einen kratzenden Geschmack, und die Eigenschaft beim Schütteln stark zu schäumen. Alkohol löst es leicht, letztere Lösung wird von Aether und Wasser getrübt. Ammoniak und Kali lösen das Convallarin ohne Veränderung auf; von conc. Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure wird es ebenfalls gelöst. Diese Lösungen werden durch Wasser weiss getrübt und die sich ausscheidenden Flocken lösen sich in Aether.

Nach Walz entspricht das Convallarin der Formel $C^{34}H^{31}O^{11}$ und spaltet sich, wenn es mit verdünnten Säuren digerirt wird, in Convallaretin und Zucker. Derselbe erklärt die Spaltung wie folgt:

$$C^{34}H^{31}O^{11} + HO = C^{28}H^{26}O^{6} + C^{6}H^{6}O^{6}$$

Convallarin Convallaretin Zucker.

Das Convallaretin $C^{28}H^{26}O^{6}$ ist gelblichweiss, krystallinisch, von schwachem harzigen Geschmack und leicht löslich in Aether. Walz.

Convallamarin.

Dieses bitter schmeckende Glykosid erhält man aus der von den Convallarin-Krystallen getrennten Mutterlauge durch Fällen mit Gerbsäure. Die gerbsaure Verbindung zersetzt man entweder mit Kalk oder Bleioxyd und befreit es von letzteren gerbsauren Oxyden durch Ausziehen mit heissem Alkohol. Durch Behandeln mit Aether wird es von einen grünen Harze befreit. Walz.

Eigenschaften. Weisses Pulver von stark bitterem, hinten nach von eigenthümlich süsslichem Geschmack. Löslich in Wasser und Weingeist; fast unlöslich in Aether. In Ammoniak ist es unverändert löslich; in Kalilauge unter Zersetzung.

Conc. Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe; befeuchtet man das Pulver vorher mit Wasser und fügt dann die Säure hinzu, so entsteht eine schön violette Farbe, die jedoch auf Zusatz von mehr Wasser unter Trübung verschwindet. Mit conc. Salpetersäure gibt es eine gelbe Lösung, die durch Wasserzusatz ebenfalls getrübt wird. Aehnlich verhält sich Salzsäure.

Von den Metallsalzen wird das Convallamarin nur durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt. Der Niederschlag ist weiss, wird aber bald grau. Eisenchlorid und Platinchlorid bringen geringe Trübung hervor. Von Gerbsäure wird es rein weiss gefällt; der Niederschlag setzt sich rasch harzig ab.

Das Convallamarin entspricht der Formel $C^{46}H^{44}O^{24}$ und lässt sich durch Einwirkung von verdünnten Säuren in Convallamaretin und Zucker spalten.

Das Convallamaretin $C^{40}H^{36}O^{16}$ bildet ein gelblich weisses, krystallinisches Pulver von schwachem harzigen Geschmack. Es unterscheidet sich von dem Convallamarin durch ein Minus von $C^{6}H^{8}O^{8}$ (Zucker, worin noch 2HO enthalten sind). Walz.

Walz glaubt, dass die beiden Glykoside (Convallarin und Convallamarin) unter sich in einiger Beziehung stehen. Das Convallamaretin unterscheidet sich von Convallaretin durch $C^{12}H^{10}O^{10}$; Walz vermuthet deshalb, dass letzteres durch Aufnahme der angeführten Elemente (Zucker) in ersteres übergehen könne, gibt aber jedoch zu, dass der Gegenstand erst noch weiter verfolgt werden müsse.

3. Gruppe: Harzige Glykoside.

Wahre Harze, die durch Behandeln mit Alkalien oder alkalischen Erden unter Wasseraufnahme in eine in Wasser lösliche Säure übergehen und dann durch Säuren nicht wieder gefällt werden (Unterschied von unseren gewöhnlichen Harzen).

Convolvulin $C^{62}H^{50}O^{32}$ (Mayer).

Früheres Rhodeoretin von Kayser.

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 1151.
Sandrock: Archiv. Pharm. (2) LXIV. 160.
Mayer: Ann. Ch. Ph. LXXXIII. 121.

Vorkommen. Das Convolvulin findet sich in der Jalappenwurzel (Rhizomen von Ipomoea Schiedeana Zucc.) und bildet den Hauptbestandtheil des officinellen Jalappenharzes. Letzteres ist schon Gegenstand vielfacher Untersuchung gewesen.

Kayser erforschte zuerst seine wahre Constitution; er fand, dass der in Aether unlösliche Theil desselben eine eigenthümliche komplexe Verbindung sei, nannte dieselbe Rhodeoretin (wegen seiner Eigenschaft von conc. Schwefelsäure amaranthroth gefärbt zu werden) und zeigte dessen Glykosidnatur. W. Mayer beschäftigte sich zuletzt mit dem Kayser'schen Rhodeoretin; derselbe nennt es Convolvulin und fand es homolog mit dem in Aether löslichen Jalappin der stengligen Jalappenwurzel (von Ipomoea Orizobensis Pell).

Darstellung. Die zerschnittene knollige Jalappawurzel wird so lange mit Wasser behandelt, bis letzteres farblos abläuft. Der Rückstand wird getrocknet, gröblich gepulvert und dreimal mit dem doppelten Gewicht 90 procentigen Alkohol ausgezogen. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden mit Wasser verdünnt, bis eben Trübung eintritt und sodann zweimal kochend mit Knochenkohle behandelt. Die jetzt nur noch schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit wird durch Destillation von Weingeist befreit, das rückbleibende Harz wiederholt mit Aether behandelt, zuletzt mehrere mal in wenig Alkohol gelöst und durch Aether gefällt, bis es völlig weiss erscheint. Mayer.

Eigenschaften. Bei 100° C. getrocknet, stellt das Convolvulin eine spröde, dem feinsten arabischen Gummi ähnliche Masse dar, die zerrieben völlig weiss erscheint; in dünnen Schichten durchsichtig und farblos. Bei geringem Wassergehalte schon unter 100° C. weich und zu Fäden von schönsten Perlmutterglanz ausziehbar. Vollkommen getrocknet erweicht es erst bei 141° C.; bei 150° C. schmilzt es zu einer gelblich gefärbten, klaren Flüssigkeit. Ueber 155° C. hinaus erhitzt, zersetzt es sich und verbrennt zuletzt mit hellleuchtender Flamme unter Entwicklung von Caramelgeruch. Es ist geruchlos und geschmacklos. In Wasser löst es sich nur wenig, in Weingeist und absolutem Alkohol hingegen in jedem Verhält-

niss. Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer. In Aether ist es unlöslich. Von Essigsäure wird es leicht aufgenommen, von verdünnter Salpetersäure in der Kälte nur langsam, rascher in der Wärme, aber dann unter Zersetzung. Conc. Salpetersäure greift es lebhaft unter Wärme- und Stickoxydgas-Entwicklung an; mit conc. Schwefelsäure wird es nach 10—15 Minuten schön amaranthroth gefärbt, indem es sich löst. Wird die amaranthrothe Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein öliger Körper aus von dem Geruch nach verdünntem Rautenöl.

In wässrigen Alkalien oder Barytwasser löst sich das Convolvulin schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen. Säuren fällen es aus dieser Lösung nicht wieder; es ist unter Aufnahme von 3 HO in eine in Wasser leicht lösliche Säure, die Convolvulinsäure (Hydrorhodeoretinsäure nach Kayser) übergegangen (Mayer).

Die Convolvulinsäure 3 HO, $C^{62}H^{50}O^{32}$ erhält man am besten, indem 100 Gramme Convolvulin in ein Pfund Barytwasser eingetragen werden, und dann unter Umrühren bis zum Sieden erhitzt wird. Aus der erkalteten Flüssigkeit entfernt man den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure, einen kleinen Ueberschuss der letzteren durch kohlensaures Bleioxyd; aus dem Filtrat fällt man gelöstes Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, wo beim Verdunsten auf dem Wasserbade die Convolvulinsäure zurückbleibt (Mayer).

Eigenschaften. Die Convolvulinsäure hat ganz das Aussehen des Convolvulins, nur ist sie sehr hygroskopisch. Bei 100° C. sintert sie etwas zusammen; erweicht über 100° C. und schmilzt ungefähr bei 120° C. Sie ist geruchlos, nur ihre wässrige Lösung riecht schwach quittenartig, reagirt stark sauer. In Wasser und Weingeist löst sie sich in jedem Verhältniss, in Aether ist sie unlöslich. Aus den kohlensauren Salzen treibt sie die Kohlensäure aus; neutrale Metallsalze fällen sie nicht, Bleiessig bringt einen weiss-flockigen voluminösen Niederschlag hervor.

Gegen stärkere Hitze, Essigsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure verhält sie sich wie das Convolvulin (Mayer).

Spaltung. Sowohl das Convolvulin als auch die Convolvulinsäure zerfallen bei Einwirkung von starker Salzsäure in Convolvulinol (Mayer) oder Rhodeoretinol (Kayser) und Zucker.

$$\underset{\text{Convolvulin}}{C^{62}H^{50}O^{32}} + 10\,HO = \underset{\text{Convolvulinol}}{C^{26}H^{24}O^{6}} + \underset{\text{Zucker.}}{3\,(C^{12}H^{12}O^{12})}$$

Mayer. Auch Emulsin bewirkt die Spaltung.

Das Convolvulinol $C^{26}H^{24}O^{6}$ krystallisirt bei sehr langsamer Verdunstung aus alkoholischer oder ätherischer Lösung in undeutlichen Krystallen. Bei 38,5 bis 39° C. schmilzt es, erstarrt bei 36° C.; reagirt schwach sauer. Durch Einwirkung von Alkalien geht es unter Aufnahme von 1 At.

HO in die Convolvulinolsäure (Mayer) oder Rhodeoretinolsäure (Kayser) über.

Die Convolvulinolsäure HO, $C^{26}H^{24}O^{6}$ (Mayer) ist dem Convolvulinol ähnlich, nur liegt ihr Schmelzpunkt bei 42—42°,5 C., auch besitzt sie stärker saure Reaction. Mit Basen bildet sie theilweis krystallisirbare Salze.

Lässt man auf Convolvulinol oder Convolvulinolsäure conc. Salpetersäure einwirken, so entsteht neben Oxalsäure eine neue Säure, die Ipomsäure (Mayer).

Die Ipomsäure HO, $C^{10}H^{8}O^{3}$ (Mayer) ist der Fettsäure isomer. Sie bildet blendend weisse, federleichte, mikroskopische Nadeln und Blättchen; geruchlos, von stechend saurem Geschmack, hinterher im Schlunde reizend. Sublimirt in zarten Nadeln. Bei 104° C. schmilzt sie (die Fettsäure schmilzt erst bei 127° C.) zu einem farblosen Oele, specifisch leichter als Wasser, krystallinisch erstarrend. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leichter in kochendem; von Alkohol und Aether wird sie leicht gelöst. Mit Ausnahme der Alkalien bildet sie mit den meisten Basen in Wasser schwer lösliche Salze. Mayer.

Jalappin $C^{68}H^{56}O^{32}$ (Mayer).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 1154.
Mayer: L.—K. Jahrb. 1852. 631; 1854. 612 und 1855. 692.

Vorkommen. Jallapin nennt Mayer das in der stengligen Jalappenwurzel (Stip. jalappae) von Ipomoea Orizobensis Pell. enthaltene, in Aether lösliche Harz. Es ist mit dem Convolvulin homolog, unterscheidet sich von demselben durch $C^{6}H^{6}$, durch Einwirkung von Alkalien geht es unter Aufnahme von Wasser analog dem Convolvulin in eine Säure über und ist wie letzteres ein Glykosid.

Darstellung. Das rohe Harz der stengligen Jalappenwurzel wird in einer grossen Menge Weingeist gelöst, die Lösung bis zur eintretenden Trübung mit Wasser versetzt und mit mehrmals erneuerter, frisch geglühter Thierkohle gekocht. Die noch immer stark gefärbte Flüssigkeit wird hierauf mit einer Bleizuckerlösung und wenig Ammoniak präcipitirt, der pflasterartig zusammengehende Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Der bleifreien Lösung entzieht man durch Destillation den Weingeist, knetet das rückbleibende Harz mehremal mit Wasser und löst es hierauf in Aether, wo nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung das Jalappin fast weiss zurückbleibt. Mayer.

Eigenschaften. Amorphe, kaum etwas gefärbte, gepulvert ganz weisse Masse, völlig wasserfrei, auch bei 100° C. spröde. Bei 150° C. schmilzt es zu einer gelblichen Flüssigkeit, stärker erhitzt verbrennt es mit russender Flamme unter Verbreitung eines brenzlichen, kratzenden Geruchs. Wasser löst es nur sehr wenig, leicht Alkohol und Aether,

ebenso auch Holzgeist, Benzol und Terpentinöl. Die alkoholische Lösung reagirt kaum sauer. Von Essigsäure wird es ebenfalls aufgelöst, nur schwierig von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Conc. Schwefelsäure löst es allmälig mit amaranthrother Farbe.

Von wässrigen Alkalien oder Barytwasser wird das Jalappin in der Kälte schwierig, aber rasch beim Kochen aufgelöst; aus diesen Lösungen fällen Säuren nichts. Das Jalappin ist unter Aufnahme von 3 At. HO (analog dem Convolvulin) in die in Wasser leicht lösliche Jalappinsäure übergegangen (Mayer).

Die Jalappinsäure 3HO, $C^{68}H^{56}O^{32}$ (Mayer) ist amorph, schwach gelblich, durchscheinend, glänzend und sehr hygroskopisch. Erst bei 100° C. erweicht sie und schmilzt bei ungefähr 120° C. zu einer syrupdicken, unklaren Flüssigkeit. Sie ist geruchlos, auch ihre Lösung; schmeckt kratzend, hintennach süsslich, reagirt stark sauer. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Gegen neutrale Metallsalze, Bleiessig und kohlensaure Salze verhält sie sich wie die Convolvulinsäure.

Die Jalappinsäure ist dreibasisch und bildet mit Basen 3 Reihen von Salzen: es werden 1, 2 oder 3 At. Wasser durch ebenso viel Atomen Basis substituirt. Ihre Salze sind alle amorph und schwierig rein darzustellen.

Spaltung. Fügt man zu einer siedenden, verdünnten, wässrigen Jalappinsäurelösung vorsichtig Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so trübt sich die Flüssigkeit, es scheiden sich gelb gefärbte Oeltröpfchen ab. Fährt man jetzt noch einige Zeit mit Kochen fort, lässt dann erkalten und 24 Stunden stehen, so sind die übrigen Tröpfchen zu einer krystallinischen, bräunlich gefärbten, weichen Masse, dem Jalappinol erstarrt und in der Lösung befindet sich Zucker.

$$\underset{\text{Jalappin Mayer.}}{C^{68}H^{56}O^{32}} + 10\,HO = \underset{\text{Jalappinol}}{C^{32}H^{30}O^{6}} + \underset{\text{Zucker.}}{3\,(C^{12}H^{12}O^{12})}$$

Die Spaltung gelingt auch gut, wenn die concentrirte wässrige Jalappinsäurelösung mit dem halben Volumen rauchender Salzsäure vermischt wird. Nach etwa einem Tage beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben und nach einem Zeitraum von 6—8 Tagen hat man einen dicken Brei langer, weisser, verfilzter Krystalle von Jalappinol. Dieselben werden mit Wasser abgewaschen, sodann in warmem Wasser geschmolzen, um sie von anhängender Salzsäure und Zucker zu befreien (Mayer).

Das Jalappinol $C^{32}H^{30}O^{6}$ ist nur wenig gefärbt, gleichartig krystallinisch, bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde. Bei 62—62°,5 C. schmilzt es und erstarrt bei 59° C. krystallinisch. Geschmolzen bringt es auf Papier einen Fettfleck hervor. Es ist geruchlos und besitzt einen kratzenden Geschmack. In kaltem Wasser ist es unlöslich, kochendes löst nur sehr wenig davon; leicht wird es von Aether und Weingeist aufgelöst.

Die weingeistige Lösung reagirt höchst schwach sauer und die kochend gesättigte erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von blumenkohlartig gruppirten, weissen Krystallen.

Wird das Jalappinol mit wässrigen Alkalien oder Barytwasser behandelt, so geht es in Jalappinolsäure über. Dies gelingt am besten, wenn man eine kochende weingeistige Jalappinollösung in heisses Barytwasser eingiesst und noch einige Zeit kocht. Beim Erkalten scheidet sich jalappinolsaurer Baryt aus. Letzterer wird nach dem Abwaschen mit Salzsäure zersetzt.

Die Jalappinolsäure $HO, C^{32}H^{29}O^{5}$ (Mayer) ist bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde, weiss, von deutlich krystallinischer Struktur. Bei 64—64°,5 C. schmilzt sie und erstarrt bei 62° C. Sie ist geruchlos, von kratzendem Geschmack; leicht löslich in Weingeist und Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet sie meistens krystallisirbare Salze.

Ihr Barytsalz in $BaO, C^{32}H^{29}O^{5}$. Mayer.

Jalappin und seine Abkömmlinge mit starker Salpetersäure geben Oxalsäure und die beim Convolvulin beschriebene Ipomsäure.

Bei der Spaltung der rohen Jalappinsäure erzeugt sich zuweilen noch ein Zwischenprodukt zwischen Jalappin und Jalappinol, welches sich dem rohen Jalappinol als ölige Substanz beimengt. Dasselbe besitzt saure Eigenschaften, sein Barytsalz bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, leichter löslich als der Jalappinolsaure Baryt, findet sich daher bei der Darstellung der Jalappinolsäure aus rohem Jalappinol, in der von jalappinolsaurem Baryt abfiltrirten Flüssigkeit.

Die aus dem Baryt sich abscheidende intermediäre Säure bildet weisse, lange, dünne, biegsame Nadeln. Geruchlos, von kratzendem Geschmack und schwach saurer Reaction. Schon unter 80° C. schmilzt sie und erstarrt krystallinisch. Aether und Weingeist lösen sie leicht, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich. Sie entspricht der Formel $HO, C^{56}H^{49}O^{25}$. Mayer hält sie für Jalappinsäure, worin 1 Atom $C^{12}H^{10}O^{10}$ vertreten ist durch 1 Atom HO. Sie spaltet sich nämlich beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure in Jalappinolsäure und Zucker.

Mayer erklärt die Spaltung durch folgende Gleichung:

$$C^{56}H^{49}O^{26} = HO, C^{32}H^{29}O^{5} + 2\,(C^{12}H^{10}O^{10})$$

Intermediäre Säure — Jalappinolsäure — Zucker.

Scammonin (Scammoniumharz).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl. 1150.
Spirgatis: Buchners Rep. III. 23 u. VII. 1; Ann. Ch. Ph. CXVI. 289.
Keller: Ann. Ch. Ph. CXIV. 63 u. CIX. 209.
Kossmann: Ann. Ch. et Phys. T. XXXVIII. 83.

Vorkommen. Das Scammonin bildet den Hauptbestandtheil des Scammoniums (eingetrockneter Milchsaft der Wurzel von Convolvulus Scammonia L. und wahrscheinlich auch noch anderer bis jetzt noch nicht ermittelter Convolvulus-Arten); es macht den in Aether und Weingeist löslichen Theil desselben aus.

Johnston machte zuerst darauf aufmerksam, dass das Scammoniumharz viel Analogie mit dem Jalappenharz besitze. Später fand Keller, dass dasselbe ein dem Convolvulin und Jalappin analoges Glykosid sei, welches wie letztere durch Einwirkung von Alkalien unter Aufnahme von Wasser in eine Säure übergehe und dann durch Säuren nicht wieder gefällt werde.

Kossmann wollte eine Homologie des Scammoniumharzes mit dem Jalappin und Convolvulin gefunden haben. Ganz kürzlich zeigte nun Spirgatis, dass das reine Scammoniumharz mit dem Jalappin von Mayer gleiche Zusammensetzung habe, ja dass es unter Einwirkung von Alkalien, in eine mit der Jalappinsäure identische Säure, die Scammonsäure, übergehe, welche letztere, so wie auch das Scammoniumharz selbst, durch Spaltung neben Zucker eine mit der Jalappinolsäure abermals identische Säure, die Scammonolsäure, liefere und hält deshalb für höchst wahrscheinlich, dass das reine Scammoniumharz mit dem Jalappin (Mayer) identisch ist, nur unterscheidet es sich von letzterem dadurch, dass es bei der Spaltung mit Säuren direkt Scammonolsäure liefert, während das Jalappin auf diese Weise behandelt zunächst in Jalappinol übergeht und letzteres erst durch schmelzendes Kali in Jalappinolsäure.

Darstellung. Man erhält das reine Scammonin durch Ausziehen des Scammoniums mit Alkohol, Verdünnen mit Wasser bis zur Trübung, Behandeln mit Thierkohle, bis zur Entfärbung und Abdestelliren des Alkohols. Das ausgeschiedene Harz wird wiederholt mit heissem Wasser behandelt, wobei eine geringe Menge einer flüchtigen Säure entweicht. Spirgatis.

Auf analoge Weise stellte auch Keller sein Scammoniumharz dar.

Eigenschaften. Das Scammonium ist amorph, vollkommen farblos und durchscheinend, zu einem weissen Pulver zerreibbar. Geschmack- und geruchlos.

Enthält es Wasser, so ist es unter 100° C. weich und zu dünnen seidenglänzenden Fäden ausziehbar. Das bei 100° C. getrocknete Scammonium erweicht erst bei etwa 130° C. und schmilzt ungefähr bei 150° C. zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit; stärker erhitzt zersetzt es sich, indem es sich bräunt und einen eigenthümlichen brenzlichen, prickelnden Geruch entwickelt. Auf dem Platinblech erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit hellrussender Flamme unter Zurücklassung einer glänzenden schwarzen Kohle, beim weiteren Erhitzen völlig verbrennbar.

Alkohol löst das Scammonin in jedem Verhältniss; die Lösung reagirt schwach sauer und wird durch Wasser weissflockig gefällt.

Ebenso leicht löst es sich in Aether, Benzol, Chloroform, schwerer in Terpentinöl und Steinöl. In Wasser ist das Scammonin kaum löslich. Essigsäure löst es in der Wärme leicht und ohne Zersetzung (Spirgatis).

Nach Spirgatis entspricht das Scammonin der Formel $C^{68}H^{56}O^{32}$ (gleich dem Jalappin); Keller berechnete für dasselbe $C^{76}H^{67}O^{35}$ und Kossmann $C^{64}H^{52}O^{32}$.

Das hartnäckige Zurückhalten kleiner Mengen flüchtiger Säuren, scheint der Grund der verschieden angegebenen Zusammensetzung zu sein.

Wässrige Alkalien und Barytwasser lösen das Scammonin auf, aus diesen Lösungen wird es durch Säuren nicht wieder gefällt; es ist unter Wasseraufnahme in eine Säure (Scammoninsäure) übergegangen (Keller). Spirgatis nennt dieselbe Scammonsäure; sie unterscheidet sich von dem Scammonin durch ein Plus von 3HO und hat mit der Jalappinsäure gleiche Zusammensetzung ($C^{68}H^{56}O^{32}$, 3 HO).

Man erhält die Scammonsäure am besten durch Lösen von Scammonin in überschüssigem Barytwasser auf dem Wasserbade. Aus der Lösung entfernt man den Baryt durch Schwefelsäure (wobei ein Buttersäure ähnlicher Geruch sich bemerkbar macht), einen kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure entfernt man durch frisch gefälltes Bleioxyd und aus dem Filtrat gelöstes Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff. Die Flüssigkeit wird jetzt in einer Retorte mehremal mit erneuertem Wasserzusatz eingedickt, wodurch die Reste einer noch anhängenden flüchtigen Säure von Butter- oder Baldriansäure ähnlichem Geruch entfernt werden. Hat man nicht ganz reines Scammonin angewandt, so scheidet sich in der Regel aus dem erkalteten Destillationsrückstand eine kleine Menge eines krystallinischen, fettartigen Körpers aus; man entfernt denselben durch Filtration, behandelt das Filtrat, wenn dasselbe gefärbt sein sollte, mit Thierkohle und dunstet auf dem Wasserbade ein, wo die Scammonsäure zurückbleibt.

Sie stellt eine glänzende, amorphe, durchscheinende, spröde, gelblich gefärbte Masse dar; zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an; schmeckt säuerlich kratzend, hinterher bitterlich; geruchlos. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether; die Lösungen reagiren stark sauer. Bei 100° C. erweicht sie, schmilzt dann und zersetzt sich ungefähr bei 130° C. Aus den kohlensauren Alkalien treibt sie die Kohlensäure aus (Spirgatis). Neutrale Metallsalze fällen sie nicht; Bleiessig fällt sie weiss, voluminös (Keller).

Die scammonsauren Salze sind (analog den jalappinsauren) amorph und schwierig rein zu erhalten, da die Scammonsäure eine mehrbasische Säure ist und daher leicht Gemenge verschiedener Salze entstehen.

Ihr Barytsalz enthält 24,22 pC. Baryt (das entsprechende jalappinsaure 24,17 pC. BaO).

Spaltung. Sowohl das Scammonin als auch die Scammonsäure erleiden durch starke Säuren eine Spaltung; in beiden Fällen entsteht **Zucker** und ein talgartiger Körper, die **Scammonolsäure.** Sind die zur Spaltung dienenden Substanzen rein, so treten dabei keine anderen Produkte auf [1]) (Spirgatis).

Wie Spirgatis zeigte, hat die Scammonolsäure dieselbe Zusammensetzung wie Jalappinolsäure, nach demselben lässt sich daher die Spaltungsgleichung auf dieselbe Weise wie des Jalappins ausdrücken:

$$C^{68}H^{56}O^{32} = C^{32}H^{30}O^{6} + 3(C^{12}H^{12}O^{12}) - 10\,HO.$$

Scammonin — Scammonolsäure — Zucker.

Scammonolsäure. Man erhält dieselbe auf folgende Weise:

1) **Aus Scammonin.** Man trägt in kochendes Barytwasser reines Scammonin ein und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis Salzsäure keine Trübung mehr hervorbringt. Die filtrirte Flüssigkeit versetzt man mit einem Dritttheil ihres Volumens **rauchender Salzsäure** und überlässt der Ruhe. Nach etwa zwanzig Stunden trübt sich die Flüssigkeit, scheidet Flocken aus und nach etwa 10 Tagen ist dieselbe in einen **dicken Brei** von krystallinischer Scammonolsäure verwandelt. Letztere wird auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, in heissem umgeschmolzen und durch vier bis fünfmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist gereinigt.

2) **Aus Scammonsäure.** Die wässrige Scammonsäurelösung wird längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit trübt sich bald und es scheiden sich sodann **ölige Trop-**

---

1) **Keller** nimmt an, dass das Scammoniumharz so wie seine Scammoninsäure bei der Spaltung in ein indifferentes Produkt, Valaldehyd, ein Kohlenhydrat und in die Atomgruppe $C^2H^2O^2$ zerfalle, welche letztere ihn veranlasst Ameisensäure oder deren Aldehyd in dem Harz anzunehmen. Er gibt dafür folgende Gleichung:

$$C^{76}H^{67}O^{35} = C^{28}H^{28}O^{4} + C^{10}H^{10}O^{2} + 3(C^{12}H^{9}O^{9}) + C^{2}H^{2}O^{2}$$

Scammoniumharz — indifferentes Produkt — Valaldehyd — Kohlenhydrat — Formylaldehyd.

Das indifferente Produkt zerfalle durch Einwirkung von Aetzkali in einen Alkohol und eine Säure (Scammonolsäure).

$$2(C^{28}H^{28}O^{4}) = C^{26}H^{28}O^{2} + C^{30}H^{28}O^{6}$$

Indifferentes Produkt — Alkohol — Scammonsäure.

Kellers indifferentes Produkt erklärt Spirgatis für Scammonoläther, welcher letztere sich allerdings erzeugt, wenn Scammonin oder Scammonsäure in alkoholischer Lösung mit salpetersaurem Gas behandelt werden. Die anderen Produkte rühren nach demselben von Verunreinigungen des Scammoniumharzes her, da bei der Spaltung des reinen Scammonin's fast gar kein Geruch bemerkbar ist (Spirgatis).

fen von Scammonolsäure aus, die beim Erkalten zu einer fettigen Masse erstarren. Durch Waschen mit heissem Wasser wird letztere von anhängender Schwefelsäure befreit, dann in Aether gelöst, mit Thierkohle entfärbt; beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man reine Scammonolsäure in körnig-krystallinischen Massen. Spirgatis.

In beiden Fällen enthalten die von der Scammonolsäure getrennten Flüssigkeiten Zucker.

Die durch Spaltung des Scammonins erhaltene Scammonolsäure bildet blendend weisse, schon mit blossem Auge erkennbare Büschel von Nadeln. Sie ist geruchlos, von kratzendem Geschmack, leicht löslich in Aether und Weingeist; die Lösungen reagiren sauer. Zwischen 64 bis 65° C. schmilzt sie, erzeugt auf dem Papier Fettflecke; bei 60° C. erstarrt sie und bildet dann eine spröde, harte, krystallinische Masse. Im Platintiegel erhitzt zersetzt sie sich unter Verbreitung eines weissen, Augen und Nase heftig angreifenden Rauches (Spirgatis).

Mit Basen bildet die Scammonolsäure die scammonolsauren Salze.

Scammonolsaures Natron $C^{32}H^{29}O^{5}$, NaO (Spirgatis). Man erhält es durch Lösen von Scammonolsäure und Natronhydrat in kochendem Wasser. Beim Erkalten erhält man einen krystallinischen Brei von scammonolsaurem Natron. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man es rein.

Büschel blendend-weisser feiner Nadeln. In wenig heissem Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit löslich, bei mehr Zusatz von Wasser wird dieselbe klar. Es ist neutral; durch Baryt-, Kalk-, Silber-, Kupfer- und Eisensalze wird es gefällt.

Scammonolsaures Kali. Wird analog dem vorigen Salz dargestellt und besitzt auch ähnliche Eigenschaften.

Scammonolsaures Ammoniak. Ist schwierig rein zu erhalten, da eine Lösung von Scammonolsäure in Ammoniak beim Eindunsten fortwährend Ammoniak verliert. Strahlige aus feinen Nadeln bestehende Büschel. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

Scammonolsaurer Baryt $C^{32}H^{29}O^{5}$, BaO.

Eine weingeistige Lösung von Scammonolsäure versetzt man mit Barytwasser bis zur alkoholischen Reaction, entfernt aus der kochenden Flüssigkeit den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich der scammonolsaure Baryt als krystallinischer Brei aus. Durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Weingeist wird er gereinigt.

Weisse fein verfilzte Nadeln, in Wasser fast unlöslich, leichter löslich in kochendem Weingeist.

Scammonolsaures Bleioxyd. Man erhält es durch Fällen einer weingeistigen mit wenig Ammoniak versetzten Scammonolsäurelösung mit Bleizucker. Amorph, pulverig; in Wasser und Weingeist sehr wenig löslich.

Scammonolsaures Kupferoxyd $C^{32}H^{29}O^{6}$, CuO (Spirgatis). Wird erhalten durch Fällen des scammonolsauren Natron mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Hellgraugrünes, amorphes Pulver, zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit schmelzbar.

Scammonolsaures Aethyloxyd $C^{32}H^{29}O^{6}$, $C^{4}H^{5}O$ (Spirgatis). Man erhält diese Verbindung, wenn in eine Lösung von Scammonolsäure in absolutem Alkohol trocknes salzsaures Gas geleitet wird. Beim Vermischen mit Wasser scheidet sich das Salz in Form eines gelblichen Oeles aus, welches nach einigen Stunden fest wird. Durch Lösen in heissem Alkohol und Fällen mit Wasser wird es gereinigt. Der Scammonolsäure-Aether krystallisirt in flachen Tafeln und Streifen, die bei 32,5° C. schmelzen.

Dasselbe entsteht auch, wenn eine alkoholische Lösung von Scammonin mit salzsaurem Gas behandelt wird. Verdünnt man nach 8 Tagen mit Wasser, so scheidet sich der Aether aus, während die Flüssigkeit Zucker enthält.

Behandelt man die Scammonolsäure mit Salpetersäure von 1,30 spec. Gewicht, so erhält man eine Säure, welche in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung mit der Ipomsäure von Mayer übereinstimmt. Spirgatis.

II. Unterabtheilung. Oreoselide.

Gepaarte krystallisirbare Neutral-Harze, welche durch Spaltung in Oreoselon und eine flüchtige Säure zerfallen.

Athamantin $C^{24}H^{15}O^{7}$ (Winckler und Schnedermann).

Winckler: Berzel. Jahrb. XXIII. 510.
Schnedermann: Ann. Ch. Ph. LI. 315.
Gerhardt: K—W. Jahrb. 1859. 591.
A. Geyger: Chem. Centralbl. 1859. 621.

Vorkommen. Das Athamantin findet sich in dem Samen und der Wurzel von Athamantum Oreoselinum. Es wurde von Winckler entdeckt und später von Schnedermann näher untersucht.

Darstellung. Die zerkleinerte Wurzel wird mit 80procentigem Alkohol ausgezogen, der Alkohol vom Auszug abgezogen, der Rückstand eingetrocknet und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit Thierkohle behandelt, der Aether hierauf abdestillirt; es bleibt ein öliger Körper zurück, der allmälig zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese löst man in ihrer 3 bis 4fachen Gewichtsmenge 80procent. Alkohols und mischt derselben in einem anhaltenden feinen Strome die 60fache Menge kaltes Wasser hinzu, schüttelt gut um und lässt eine Woche lang ruhig stehen. Es hat sich dann das Athamantin als eine Masse feiner

Krystallnadeln abgeschieden. Durch Pressen zwischen Fliesspapier befreit man sie von anhängendem Oel und durch Umkrystallisiren aus 60 procent. Alkohol erhält man sie rein. Winckler.

Eigenschaften. Lange, feine, biegsame Nadeln (oft auch fast zolllange vierseitige Prismen). Durch Wasser niedergeschlagen, bildet es ein weisses Mehl. Es ist völlig neutral, riecht besonders beim Erwärmen nach ranzigem Fett, schmeckt wie ranziges Fett, hintennach scharf und kratzend. Das reine Athamantin schmilzt bei 79° C. (noch Oel enthaltendes bei 59—60° C.) zu einer terpentinartigen, klaren Masse, die nach längerem Stehen zu wawellitartigen Sternchen krystallisirt. Nicht flüchtig, wird der trocknen Destillation unterworfen unter Entwicklung von Baldriansäure zerstört. Unlöslich in Wasser; schmilzt in siedendem Wasser zu gelblichen Tröpfchen, die zu Boden sinken und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Leicht löslich in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Die alkoholische Lösung wird nicht gefällt durch Metallsalze, durch Vermischen mit Wasser wird sie milchig, lässt sich dann nicht klar filtriren und setzt erst nach längerem Stehen Athamantin in Krystallen oder amorphen Krusten ab.

In Pulverform mit salzsaurem Gas behandelt, verbindet es sich damit zu einer Flüssigkeit, aus der nach einiger Zeit feine strahlige Krystalle anschiessen, welche 13,32 pC. Chlor enthalten. Erhitzt man dies salzsaure Athamantin in einem Strome trocknen salzsauren Gases, so destillirt Baldriansäure über, während CO^2 entweicht und Oreoselon $C^{14}H^5O^3$ zurückbleibt.

Auch schwefligsaures Gas, mässig verdünnte Schwefelsäure und starke Kalilauge bewirken diese Spaltung.

Kocht man Athamantin mit Salzsäure und Wasser, so löst es sich darin auf, es destillirt Baldriansäure über und aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisiren lange feine Nadeln von Oreoselin (Berzelius) $C^{14}H^6O^4$. Winckler und Schnedermann.

Das Oreoselon $C^{14}H^5O^3$ oder $C^{28}H^{10}O^6$ krystallisirt aus siedend heisser weingeistiger Lösung in gelben Nadeln. Es ist geruchlos und geschmacklos. Schmilzt bei 190° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer bernsteingelben amorphen Masse. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Verdünnte Kalilauge löst es ein wenig mit gelber Farbe; concentrirte in grösserer Menge mit rother Farbe; Säuren fällen daraus hellgelbe Flocken. Es ist isomer mit der Benzoësäure.

Durch Aufnahme von Wasser geht das Oreoselon in Oreoselin $C^{14}H^6O^4$ über. Dieses schmilzt in der Hitze und erstarrt krystallinisch. Es ist löslich in siedendem Wasser und schiesst aus dieser Lösung in blendend weissen Nadeln an; kaltes Wasser löst es nur wenig, leicht Alkohol und Aether. Alkalien lösen es mit gelber Farbe, Säuren fällen es aus diesen Lösungen in feinen weissen Nadeln. Winckler und Schnedermann.

Imperatorin oder Peucedanin $C^{24}H^{12}O^{6}$ (Bothe).

Löwig: organ. Ch. 2. Aufl.
Bothe: L—K. Jahrb, 1849. 475; 1850. 548.
R. Wagner: ebendas. 1854. 639.

Vorkommen. Das Imperatorin ist das dem Athamantin entsprechende Neutralharz der Wurzeln von Imperatoria Ostruthium und Peucedanum officinale. Es wurde von Osann in der Meisterwurzel entdeckt; von Wackenroder näher untersucht und Imperatorin genannt. Schlotter fand zuerst in der Wurzel von Peucedanum offic. einen dem Imperatorin ähnlichen Stoff, welchen er Peucedanin nannte, Erdmann analysirte letzteres und fand in alter Wurzel von Peucedanum off. noch einen anderen sauerstoffreicheren Körper, den er Oxypeucedanin nannte. Bothe untersuchte das Peucedanin und Oxypeucedanin genauer; Wagner fand das Imperatorin und Peucedanin identisch und zeigte dessen Spaltbarkeit in Oreoselon und Angelicasäure.

Darstellung. 1) Gröblich zerstossene Meisterwurzel wird mit der 2 bis 3fachen Menge Aether ausgezogen, vom dem Auszuge der Aether bis auf $^{1}/_{8}$ abdestillirt; aus dem Rückstand krystallisirt beim Verdunsten rohes Imperatorin heraus, welches von grünlich gefärbten fetten Oelen getrennt und nochmals in Aether aufgelöst wird. Beim Verdunsten erhält man jetzt schöne Krystalle von Imperatorin. Durch Waschen mit Alkohol befreit man dasselbe noch vom anhängenden fetten Oele und durch gelindes Erhitzen vom flüchtigen ätherischen Oele. Durch abermaliges Auflösen in Alkohol und Krystallisirenlassen, erhält man es rein. Wackenroder.

Auch dadurch reinigt man das Imperatorin vom fetten Oele, indem man es einige Stunden mit verdünnter Kalilauge kalt in Berührung lässt, hierauf mit kaltem Wasser und kaltem Weingeist wäscht. Es krystallisirt dann aus alkoholischer Lösung völlig weiss und ohne Geruch nach flüchtigem Oele (Wackenroder).

2) 1 Kilogramm fein zerschnittene Meisterwurzel wird im Verdrängungsapparate mit 3 Liter Weingeist von 75 pC. bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen; lässt hierauf noch ein Liter Weingeist nachfliessen und zur Verdrängung des Weingeistes 1 Liter Wasser. Die vereinigten Auszüge werden im Destillirapparate bei 60° C. eingedampft, bis etwa 1 Liter Flüssigkeit noch hinterblieben ist. Beim ruhigen Stehen trennt sich letztere in zwei Schichten: eine beträchtlichere hellbraune untere wässrige und eine obere harzähnliche braungefärbte. Letztere wird abgenommen; nach einigen Tagen ist sie zu einer körnig krystallinischen Masse erstarrt. Diese wird zwischen Fliesspapier gepresst, um fettes Oel zu entfernen. Die erhaltene körnige Masse wird durch Behandeln mit Kalkmilch und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Wagner.

Wagner fand die von Wackenroder ausgesprochene Vermuthung, dass nur alte Meisterwurzel Imperatorin enthalte, richtig. Aus frischer Wur-

zel wurde nur eine **klebrige Masse ohne Spur von Krystallisation** erhalten. Es scheint sonach das ätherische Oel (und fette Oel?) bei der Bildung des Imperatorins mit zu wirken. (Wagner).

3) Aus der Wurzel von Peucedanum offic. erhält man das Peucedanin durch Ausziehen der zerschnittenen Wurzel mit 90 proc. Alkohol; Erhitzen des Auszugs zum Sieden; die filtrirte Flüssigkeit liefert bei gelinder Verdunstung krystallinisches Peucedanin, welches man durch sehr verdünnten Weingeist von einer darin löslichen braunen harzigen Substanz trennt. Die weiteren Auszüge der Wurzel enthalten noch mehr von dieser Substanz; man erhält aus derselben noch Peucedanin, wenn deren heisse alkoholische Lösung so lange mit Wasser verdünnt wird, als die entstehende Trübung beim Umrühren und Erwärmen noch verschwindet. Aus der abgekühlten Flüssigkeit scheiden sich beim Stehen Peucedaninkrystalle ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden, wobei eine kleine Menge Oxypeucedanin zurückbleibt. Bothe.

Eigenschaften. Das Imperatorin bildet grosse schiefe rhombische Prismen, auch spiessige Nadeln und seidenglänzende Blättchen; farblos und durchsichtig, das Licht stark brechend. Es ist fast geruchlos, nur beim Schmelzen etwas aromatisch riechend. Geschmacklos, wenn es von noch anhängendem Oel vollständig befreit ist (Wagner). Unter Wasser erhitzt, wird es bei 65° C. weich und schmilzt vollständig bei 75° C. zu farblosen oder wenig gelblichen Tropfen; bei 20° C. sind dieselben noch dickflüssig, erstarren aber nach einiger Zeit zu einer weissen strahlig krystallinischen Masse. Für sich erhitzt, giebt es wenig Dämpfe aus und verbrennt bei stärkerer Hitze mit stark russender Flamme. Mit Wasser gekocht, ist es ein wenig flüchtig und ertheilt den hinweggehenden Dämpfen einen stechenden Geruch.

Die Imperatorin-Krystalle sind ziemlich hart und in der Kälte sehr spröde und dann zu weissem Pulver zerreibbar; nicht elektrisch; spec. Gewicht des geschmolzenen Imperatorins 1,192 bei 18° C.

In kaltem und heissem Wasser ist das Imperatorin unlöslich. 100 Th. Weingeist von 80 pC. lösen bei 15° C. 7,11 Th. Imperatorin; die alkoholische Lösung schmeckt schwach brennend und ist neutral. Aether löst es reichlich auf.

Wasser trübt die alkoholische Lösung milchig, nach einiger Zeit scheidet sich Imperatorin krystallinisch aus. Ammoniak greift es selbst in der Wärme nur wenig an; Kalilauge löst es in der Siedehitze mit gelblicher bis bräunlicher Farbe; Salzsäure fällt daraus bräunliche harzige Flocken, die nicht mehr krystallisiren. Conc. Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe. Wackenroder.

Das aus Peucedanum offic. dargestellte Peucedanin bildet kleine sechsseitige rhombische Prismen, die bei 75° C. schmelzen, bei 130° C. sich bräunen unter Bildung eines geringen Sublimats (Bothe und Erdmann), sonst zeigt es dieselben Eigenschaften wie das Imperatorin.

Spaltung. Sowohl das Imperatorin als auch das Peucedanin spalten sich, wenn sie mit einer alkoholischen Kalilösung gekocht werden, in **Angelikasäure** und **Oreoselon.**

$$C^{24}H^{12}O^{6} = C^{10}H^{7}O^{3} + C^{14}H^{5}O^{3}$$

Imperatorin — Angelikasäure — Oreoselon. Wagner.

Das **Oxypeucedanin** $C^{24}H^{11}O^{7}$ (Bothe) bildet körnige Massen; erst bei 140° C. schmelzend und kaum in kaltem Aether löslich.

III. Unterabtheilung. Kratzend schmeckende Stoffe von unbekannter Natur.

Krystallisirbare oder amorphe Körper von kratzendem Geschmack, den Uebergang zu den Harzen bildend.

1. Gruppe. Krystallisirbare.

Paridin $C^{14}H^{12}O^{7}$ (Walz); $C^{12}H^{10}O^{5} + HO$ (Gmelin) und $C^{16}H^{14}O^{7} + 2HO$ (Delffs).

Vorkommen. Das Paridin wurde von **Walz** in der Paris quadrifolia gefunden (Berzel. Jahrb. XXII. 457; XXIV. 529). **Delffs** reinigte das Walz'sche Paridin weiter (N. Jahrb. f. Ph. Jan. 1858. 25).

Darstellung. Die erwähnte, getrocknete Pflanze wird mit Essigsäure haltigem Wasser ausgezogen; aus dem Rückstand bereitet man ein alkoholisches Extrakt, entfernt daraus mittelst Aether **Fett** und **Clorophyll**; löst hierauf das gereinigte Extrakt in Spiritus von 0,920 spec. Gewicht, entfärbt die Lösung mit Thierkohle, filtrirt **warm**, destillirt von dem Filtrat den Weingeist ab, löst den Rückstand in 16—20 Theilen siedenden Wassers, aus welcher Lösung sich das Paridin nach einigen Stunden in feinen glänzenden Krystallblättchen oder langen Nadeln ausscheidet, die nach dem Trocknen eine zusammenhängende Masse bilden (Walz).

Um das Paridin völlig rein zu erhalten, wird es in Weingeist von 80 pC. gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat der langsamen Verdunstung überlassen, wo das Paridin in seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten, Nadeln rein herauskrystallisirt (Delffs).

Eigenschaften. Das Paridin ist anfangs **geschmacklos**, nach einer Weile **beissend**, nicht bitter; völlig neutral. Bei 100° C. verliert es 6,8 pC. Wasser.

In kaltem Wasser ist es wenig löslich, etwas mehr in heissem und fällt dann beim Erkalten der Lösung in schimmernden Krystallschuppen wieder heraus.

Alkohol löst es viel leichter wie heisses Wasser; wenig löslich in Aether.

Conc. Schwefelsäure und Phosphorsäure färben es roth. Wals.

In der Convallaria polygonatum ist nach Wals ein dem Paridin ähnlicher Körper (wenn nicht derselbe) enthalten, dessen Abscheidung auch auf analoge Weise geschieht (Berzel. Jahrb. XXIV. 530).

Linin.

Scharfer Stoff in Linum catharticum, von Pagenstecher (Buchners Repert. (2) XXII. 311; XXVI. 313 und XXIX. 216) gefunden; neuerdings von Curt. Schröder (Chemisch. Centralbl. Nr. 8. 1861. 124) untersucht.

Darstellung. 1) Die betreffende trockne Pflanze wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Alkohol vom Auszug abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus dem Gemenge von Harz, Chlorophyll und Linin letzteres mit conc. Essigsäure ausgezogen. Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt rohes Linin als hellgelbbraunes Pulver nieder. Beim Auflösen des letzteren in 25 bis 30 procent. heissen Alkohol und Erkaltenlassen, fällt das Linin pulverförmig weiss nieder. Pagenstecher.

2) Man digerirt die Pflanze mit verdünnter Kalkmilch, säuert die abgepresste und filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure schwach an und schüttelt die trübe Flüssigkeit wiederholt mit Aether. Die ätherischen Auszüge werden durch Destillation von Aether befreit; aus dem Rückstand krystallisirt schon ein Theil des Linins heraus. Die saure Mutterlauge wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Wasser verdünnt, wodurch der Rest von Linin gefällt wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt. Schröder.

Eigenschaften. Weisses Pulver, der Magnesia ähnlich (Pagenstecher); blendend weisse, seidenartig glänzende Kryställchen (Schröder). Zwischen 115 bis 120° C. schmilzt es, weiter erhitzt, zersetzt es sich. Es ist völlig neutral; schwerer als Wasser; stickstofffrei. Für sich schmeckt es wenig bitter, die weingeistige Lösung hingegen intensiv bitter und scharf. Schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Verdunsten der letztern Lösungen erhält man es leicht krystallinisch (Schröder). Essigsäure und Chloroform lösen es ebenfalls auf, obgleich weniger gut.

Conc. Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe, Wasser fällt es daraus braunroth. Salpetersäure löst es mit goldgelber Farbe, die bald heller wird, während sich Krystallblättchen abscheiden. Oxalsäure wird dabei nicht gebildet (Pagenstecher).

Alkalien lösen es mit gelber Farbe auf.

Nach Schröder besteht das Linin aus 62,92 pC. Kohlenstoff; 4,72 pC. Wasserstoff und 32,36 pC. Sauerstoff.

Scillitin.

Mit diesem Namen bezeichnet Tilloy (Berzel. Jahrb. VII. 268) einen eigenthümlichen Stoff, welchen er aus der Meerzwiebel (v. Scilla maritima) abschied. Nach dessen neuesten Angaben enthält die Meerzwiebel:

1) eine harzartige, sehr scharf schmeckende und giftig wirkende Substanz,

2) einen sehr bitteren gelben in Wasser und Alkohol löslichen Bestandtheil, 3) Fett, 4) citronensaurem Kalk, 5) Schleim und Zucker.

L. Bley (Archiv Ph. LXI. 140) will Scillitin in biegsamen Krystallen erhalten haben.

Tilloy giebt folgende Abscheidungsmethode seines Scillitins an:

Das weingeistige Meerzwiebelextrakt wird mit Alkohol von 0,842 speciv. Gewicht behandelt, wodurch der Zucker sich abscheidet. Die alkoholische Lösung wird eingedunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen, um fette Substanzen zu entfernen; beim Vermischen des in Aether unlöslichen Theiles mit Wasser scheidet sich das Scillitin in dunkelgelben Flocken aus, die beim Kneten mit warmem Wasser zusammenkleben.

Eigenschaften. Amorphe, spröde, braune Masse, von äusserst scharfen brennenden Geschmack; löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und wenig löslich in Säuren. Beim Erhitzen bläht es sich auf unter Verleitung eines aromatischen Geruchs.

Es wirkt giftig; ein einziger Gran desselben tödtet einen grossen Hund (Tilloy).

Plumbagin.

Von Dulong d'Astafort (Berzel. Jahrb. IX. 282) in der Wurzel von Plumbago europaea gefunden.

Man erhält es durch Ausziehen der Wurzel mit Aether; Abdestilliren des Aethers und Auskochen des schwarzen Rückstandes mit Wasser. Beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung scheidet sich das Plumbagin aus; durch Umkrystallisiren aus Aether wird es gereinigt.

Rothgelbe, glänzende Krystallgruppen. Auf die Zunge gebracht, schmeckt es anfangs zuckerartig, dann aber scharf und brennend. Es schmilzt bei gelinder Wärme und erstarrt krystallinisch.

Wenig löslich in kaltem Wasser, löslicher in siedendem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Neutral. Conc. Säuren lösen es; Wasser scheidet es daraus unverändert wieder ab. Alkalien lösen es mit rother Farbe. Bleiessig fällt es karmoisinroth.

Tanghinin. Es wurde von Henry und Olivier (Löwig organ. Ch. 2. Aufl. 820) aus den vom fetten Oele befreiten Mandeln von Tanghinia madagascariensis durch Ausziehen mit Aether und Verdunstenlassen erhalten.

Krystallisirt aus Alkohol von 0,815 spec. Gewicht in durchsichtigen, glänzenden, an der Luft verwitternden Schuppen. Löslich in Wasser; schmilzt beim Erhitzen, ist neutral und stickstofffrei. Es schmeckt äusserst brennend, bitter. Wirkt giftig. Henry und Olivier.

Filicin. Von Luck (Berzel. Jahrb. XXVI. 727) aus der Farrenkrautwurzel abgeschieden.

Weisse krystallinische Masse, unangenehm kratzend schmeckend; bei 161° C. schmelzend, weiter erhitzt sich zersetzend und mit leuchtender Flamme verbrennend.

Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol; Aether und ätzenden Alkalien. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenoxydsalzen einen graubraunen Niederschlag; mit Silbersalzen einen weissen, der allmälig metallisches Silber abscheidet. Luck.

Nach Walz (N. Jahrb. f. Pharm. Jan: 1859. 35) enthält die gegen Zahnschmerzen benutzte Parakresse (Spilanthes oleraceus L.) einen scharfen Stoff, welcher sich in Krystallen gewinnen lässt. Weiteres darüber ist noch nicht bekannt.

2. Gruppe. Weichharze [1]).

Weichharz der Angusturarinde (v. Galipea officinalis). Grüngelb; schmeckt bitter reizend. Leicht löslich in Weingeist, Aether, Steinöl, Terpentinöl und Mandelöl. Unlöslich in wässrigem Kali. Salpetersäure färbt es cochenillroth.

Weichharz der Bertramwurzel (Anthemis pyrethrum). Durch Ausziehen mittelst Aether gewonnen.

Weich, in der Kälte gerinnend; leichter als Wasser; von starkem Geruch und brennend scharfem Geschmack. Erregt Speichelfluss. Vereinigt sich mit Alkalien. John, Gutbier.

Weichharz des Ingwers. (Zingiber officinarum). Aus dem weingeistigen Extrakt mittelst Aether ausgezogen.

Gelbbraun, weich; riecht gewürzhaft; schmeckt brennend-gewürzhaft. Bei der Destillation mit Wasser geht ein ätherisches Oel über, wodurch das Harz fester wird. Es löst sich leicht in Weingeist, Aether, Terpentinöl und Mandelöl. Alkalische Laugen lösen es unvollständig. Durch Salpetersäure wird es gelb und fester, dabei entsteht aber Oxalsäure. Buchholz, Morin.

Aehnlich sind die Weichharze der Zittwerwurzel (Curcuma zedoaria) und der Galgantwurzel (Buchholz, Morin).

Weichharz des Opiums. Man erhält es durch Ausziehen des mit Wasser erschöpften Opiums mit Weingeist, Verdunsten der weingeistigen

---

1) Vergleiche Einleitung Seite 16.

Lösung und Befreien des zurückbleibenden Harzes von Morphium durch Ausziehen mit Salzsäure und Auswaschen mit Wasser.

Dunkelrothbraun, von der Dicke des gefrornen Baumöls. Nach einiger Zeit etwas scharf schmeckend. Brennt mit lebhaft russender Flamme. Löslich in heissem Weingeist; gibt mit Kali eine braune in Wasser lösliche Seife. Salpetersäure verwandelt es in einen gelben Körper neben Bildung von Pikrinsäure und Oxalsäure. Braconnot.

Weichharz des schwarzen Pfeffers (Piper nigrum). Grün; schon etwas über 0° C. schmelzend. Geschmack äusserst scharf und bewirkt einzig die Schärfe des Pfeffers. Mit Wasser destillirt, liefert es ein gewürzhaftes nicht scharfes Oel. Es ist leicht löslich in Weingeist und Aether; unlöslich in flüchtigen Oelen. Willert, Pelletier.

Aus Piper longum erhielt Dulong ein ähnliches Harz.

Weichharz des spanischen Pfeffers (Capsicin). Durch Ausziehen des weingeistigen Extraktes mittelst Aether gewonnen.

Gelbroth bis rothbraun, dickflüssig; in der Wärme dünnflüssig. Schmeckt in der geringsten Menge anhaltend und unerträglich bitter. Brennt mit Husten erregendem Rauche. Wenig löslich in Wasser, ertheilt aber demselben seine ganze Schärfe; thierische Substanzen (Eiweisskörper) vermehren die Löslichkeit in Wasser. In Weingeist, Aether und Terpentinöl ist es leicht löslich. Mit Baryt bildet es eine feste, scharf schmeckende Verbindung. Buchholz; Braconnot.

Weichharz des Piments (Myrtus Pimenta). Dunkelgrünes Oel, schwerer als Wasser; riecht etwas ranzig; Geschmack scharf, brennend. Leicht löslich mit grüner Farbe in Alkohol und Aether. Bonastre.

Weichharz der Süssholzwurzel (Glycyrrhiza glabra). Braun, schmierig, schwimmt auf Wasser; anfangs ein wenig süss schmeckend, dann scharf. Leicht löslich in Weingeist und Aether. Aus weingeistiger Lösung wird es durch Wasser gefällt. Kali löst es mit braunrother Farbe. Salpetersäure zersetzt es und färbt es pommeranzengelb. Robiquet; Trommsdorff.

Weichharz der Veilchenwurzel (Iris florentina). Braungelb, schwierig in der Wärme flüssig. Geschmack brennend scharf. Weingeist löst est mit gelber Farbe.

Weichharz von Zanthoxylum caribaeum. Man erhält es durch Ausziehen des weingeistigen Extraktes zuerst mit Wasser, dann mit Aether; beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt es zurück.

Röthlichbraun, durchscheinend. Schmilzt bei mässiger Wärme; riecht schwach nach Süssholzwurzel und schmeckt ähnlich dieser, dann scharf und kratzend. Unlöslich in Wasser. Chevallier und Pelletan.

Aus folgenden Pflanzen sind noch Weichharze abgeschieden worden:

Klatschrosen (Papaver Rhöas). Baetz; Ludwig.

Helleborus hiemalis (Helleborin). Vauquelin.

Helleborus niger (Feneulle und Capron).

Angelica Archangelica (Angelikabalsam).
Buchholz und Brandes.
Pimpinellwurzel (Bley).
Wurzel von Inula Helenium (John).
Arnica montana (Wiggers).
Ipecacuanha (Buchholz).
Gentiana lutea (Henry).
Aus der Milch von Hura crepitans (Boussingault u. Rivero).
Kopalke-Rinde (Mercadieu).
Meerzwiebel (Tilloy).

Wahrscheinlich enthalten auch noch viele andere Pflanzen derartige Weichharze. Man vergleiche über die Weichharze L. Gmelins Handb. d. th. Ch. 3. Aufl. B. 2. S. 582—594.

Register.

